



Étude par Time Resolved Microwave Conductivity de photocatalyseurs pour la dépollution de l'eau

Alexandre Herissan

► To cite this version:

Alexandre Herissan. Étude par Time Resolved Microwave Conductivity de photocatalyseurs pour la dépollution de l'eau. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris Saclay (COMUE), 2015. Français. NNT : 2015SACLS097 . tel-01244930

HAL Id: tel-01244930

<https://theses.hal.science/tel-01244930>

Submitted on 16 Dec 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

NNT : 2015SACLS097

THESE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY
PREPAREE AU
“LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE”

ECOLE DOCTORALE N° 571
Sciences Chimiques : Molécules, Matériaux, Instrumentation
et Biosystèmes

Spécialité de doctorat : chimie

Par

Alexandre Hérissan

Étude par *Time Resolved Microwave Conductivity*
de photocatalyseurs pour la depollution de l'eau

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 16 novembre 2015 :

Composition du Jury :

Mme Lampre, Isabelle
M. Barboux, Philippe
M. Kanaev, Andreï
Mme. Cassaignon, Sophie
Mme. D'Alençon, Lauriane
M. Goubard, Fabrice
M. Colbeau-Justin, Christophe

Professeur des Universités (Université Paris-Sud)
Professeur des Universités (Chimie ParisTech)
Directeur de recherche CNRS (Université Paris 13)
Maître de conférences (Université Pierre et Marie Curie)
Chercheur (Solvay)
Professeur des Universités (Université de Cergy-Pontoise)
Professeur des Universités (Université Paris-Sud)

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examinatrice
Examineur
Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Cette thèse est le fruit d'un travail de trois ans au Laboratoire de Chimie Physique (LCP) à Orsay, au sein de l'équipe TEMiC. Aussi je remercie le professeur Mehran Mostafavi, ancien directeur du LCP, de m'avoir permis de réaliser ma thèse dans son laboratoire. Je remercie également Hynd Remita, animatrice de TEMiC, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe, mais également pour toute l'aide qu'elle a pu m'apporter aussi bien pour mon travail que pour le reste, pour sa gentillesse, et pour tous les bons plats et gâteaux qu'elle nous a préparés. Je tiens à remercier aussi l'Agence Nationale de la Recherche (ANR), qui finance ce travail à travers le projet PhotoNorm.

Je remercie bien évidemment le professeur Christophe Colbeau-Justin, mon directeur de thèse, tout d'abord pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer cette thèse et d'avoir retardé le financement du projet pour me permettre d'y participer. Je le remercie également pour tous ses bons conseils et toute son aide scientifique ou professionnelle. Je le remercie aussi de m'avoir permis d'effectuer des séjours de recherches à Buenos Aires et à Sapporo (aussi grâce à Hynd), séjours qui m'ont permis de m'enrichir scientifiquement et culturellement. Je remercie également Sébastien Sorgues, pour m'avoir co-encadré pendant plus d'un an au début de ma thèse, ce qui m'a permis de la poursuivre plus sereinement. Je le remercie également pour tous les bons moments et toutes les discussions que l'on a pu avoir dans et en dehors du laboratoire et je lui souhaite plein de bonheur et d'épanouissement dans sa nouvelle voie plus spirituelle.

Je remercie également les professeurs Marta Litter et Bunsho Ohtani de m'avoir accueilli pendant un mois dans leurs équipes, respectivement au *Centro Atómico Constituyentes de la CoNEA*, Buenos Aires, Argentine et au *Catalysis Research Center de l'Université d'Hokkaido*, Sapporo, Japon. Je remercie Martin Meichtry et Akio Nitta pour m'avoir bien encadré et beaucoup aidé respectivement en Argentine et au Japon. Je remercie également tous les membres du projet PhotoNorm que j'ai croisés au cours des diverses réunions.

Ce travail scientifique n'aurait pas pu se passer aussi bien sans l'aide et la collaboration de certaines personnes. Je remercie spécialement Jonathan Verrett, qui m'a grandement permis d'avancer pour mes travaux de thèse. Je le remercie également pour ses 6 mois d'amitié et j'espère qu'on aura l'occasion de se revoir, en France ou au Canada. Je remercie Marinus Kunst, dont les conseils m'ont beaucoup aiguillé pour ce travail. Je remercie Lishan Te qui m'a beaucoup aidé par son travail durant son stage. Je remercie Frédéric Da-Costa de l'atelier mécanique pour nous avoir aidé à concevoir et à fabriquer la cellule.

Évidemment je remercie tous mes collègues, tous les gens que j'ai côtoyés pendant ces trois années, et qui m'ont permis de rendre cette thèse beaucoup plus agréables. En premier lieu je remercie Maria Guadalupe (Lupita ou encore « Pita ») Mendez Medrano, pour tous ces bons moments et tout le bonheur qu'elle m'a apporté au labo comme dans ma vie. Je remercie beaucoup mon ami Mehdi Zekri, dont les conversations autour d'un café ou d'un « white russian » me manquent. Je remercie Natalie Kouame pour sa jovialité

et sa bonne humeur qu'elle a apportées pendant plus deux ans au laboratoire. Je remercie également toutes les personnes que j'ai eu le plaisir de côtoyer au laboratoire pendant ces trois années : Priyanka Ray, Srabanti Ghosh, Ana Laura Luna Barron, Iyad Sarhid, Dita Floresyona, Eric André, Cecilia Coletta, Laetitia Dalstein, Ma Jun, Manon Gilles, les deux Aurélie, Pervaux et Chenel, Dahdjim Betolngar, Sébastien Tremont, Abdel Karim El Omar, Natacha Gillet, Floriant Dougmene, Estelle Deguillar, Vivien Berthelot, Anaïs Lehoux, Marie Clément, Pierre-Arnaud Artola, Jacqueline Belloni et tous ceux que j'ai pu oublier (je m'excuse auprès d'eux).

Je tiens à remercier aussi toutes les personnes du laboratoire qui nous assistent au quotidien, et grâce à qui on peut se consacrer beaucoup plus sereinement à une activité scientifique : Marie-Françoise Lecanu, dont le départ va laisser un grand vide au laboratoire, Anne Morel, Séverine Bourguignon et Delphine Lelièvre qui sont toujours disponibles pour régler nos problèmes administratifs. Je remercie également Joël François pour avoir apporté son aide logistique et Merciano Deazevedo qui m'a notamment beaucoup aidé pour organiser la journée des doctorants. Je remercie Mireille Benoît, qui m'a aidé pour monter les manipulations au laboratoire de chimie et qui est toujours prête à nous aider. Enfin je remercie Audrey Gayral, pour toute son aide apportée dans la maintenance du laser et de la salle de manipulation.

Enfin, la thèse marque définitivement la fin d'un cycle, celui de la vie étudiante. Elle marque pour moi un départ vers un nouvel horizon et presque quatre ans de travail au LCP en comptant mes trois stages de recherche et ma thèse. Je remercie l'ensemble du laboratoire pour m'avoir accueilli tant d'années, pour sa bonne ambiance et pour tous les très bons souvenirs qu'il va me laisser. Merci !

TABLE DES MATIERES

Remerciements	3
Table des matières	6
Introduction générale.....	12
Chapitre I Dynamique des porteurs de charge.....	16
I. Structure électronique des semi-conducteurs.....	18
1. Structure de bande dans un cristal.....	18
1.1. Interaction à 2 orbitales.....	18
1.2. Interaction à N orbitales	18
1.3. Interaction à N orbitales dans un cristal parfait	19
1.4. Conducteur, semi-conducteur et isolant	20
2. Propriétés d'un semi-conducteur à l'état fondamental.....	20
2.1. Distribution des électrons à température ambiante	20
2.2. Mobilité et conductivité des électrons.	21
2.3. Notion de trou et extension de la notion de conductivité	22
2.4. Lien avec les propriétés chimiques.....	23
2.5. Gap direct et gap indirect	24
2.6. Cas d'un cristal réel : défauts et impuretés.....	24
II. Interaction lumière-semi-conducteur : dynamique des porteurs de charge.....	25
1. Mécanisme	25
1.1. Absorption interbande et intrabande	25
1.2. Photoconductivité	26
1.3. Thermalisation	26
1.4. Recombinaison.....	27
1.5. Piégeage	27
1.6. Diffusion.....	28
1.7. Réaction avec le milieu extérieur	28
2. Bilan	28
2.1. Schéma du mécanisme de la dynamique des porteurs de charge	28
2.2. Mise en équation	29
III. Applications.....	31
1. La photocatalyse	31
1.1. Définition.....	31
1.2. Mécanisme de la photocatalyse pour la dépollution de l'eau.....	31

1.3.	Aspect « photo » et aspect « catalyse ».....	32
1.4.	Le dioxyde de titane.....	32
2.	Cellules photovoltaïques.....	33
IV.	Conclusion du Chapitre I.....	34
Chapitre II La Time Resolved Microwave Conductivity (TRMC) : théorie et application.....		36
I.	Principe de la TRMC.....	38
1.	Théorie « simplifiée ».....	38
1.1.	Interaction micro-onde/semi-conducteur.....	38
1.2.	Photo-conductivité micro-onde.....	38
1.3.	Lien avec la dynamique des porteurs de charge	38
2.	Théorie étendue	39
2.1.	Permittivité, conductivité et indice complexe	39
2.2.	Réflexion sur un dioptre	39
2.3.	Réflexion transitoire.....	41
3.	Commentaires	42
3.1.	Facteur de sensibilité	42
3.2.	Validité de la réponse linéaire.....	42
3.3.	Conductance et conductivité.....	42
3.4.	Bilan	43
II.	Dispositif expérimental.....	43
1.	Schéma du dispositif.....	43
2.	Descriptions des composants.....	44
3.	Développement d'un support spécifique.....	48
4.	Résolution du système.....	49
III.	Analyse d'un signal TRMC	49
1.	Condition d'acquisition d'un signal.....	49
2.	Présentation d'un signal.....	50
3.	Analyse du signal.....	50
IV.	Tests des signaux TRMC dans la cellule	52
1.	Position du problème.....	52
2.	Étude du bruit électronique.....	52
3.	Reproductibilité sur un même extrait d'échantillon.....	54
4.	Reproductibilité en fonction de la quantité de poudre.....	55
5.	Influence de la fréquence micro-onde	56
6.	Reproductibilité des signaux sur plusieurs échantillons.....	58
7.	Comparaison des signaux TRMC sur plaque de verre et dans la cellule.....	61
8.	Bilan	62

V. Conclusion du Chapitre II	64
Chapitre III Etude de TiO₂ par TRMC : revue des travaux	66
I. Historique de la TRMC	68
II. Étude de TiO ₂ purs	68
1. Comparaison des structures.....	68
2. Influence de paramètres extérieurs sur les signaux.....	77
3. Influence de l'imprégnation par des composés donneurs ou accepteurs.....	82
4. Synthèse.....	83
III. Études de TiO ₂ modifiés	85
1. Dopage	85
2. Association de semi-conducteurs	87
3. Modification par des nanoparticules métalliques.....	91
4. Synthèse.....	99
IV. TiO ₂ dans les cellules solaires à pigment photosensibles	100
1. Sensibilisation par un colorant à base de ruthénium.....	100
2. Sensibilisation du TiO ₂ par des dérivés de porphyrine	106
3. Sensibilisation par des polymères.....	112
4. Utilisation des perovskites.....	114
5. Synthèse.....	116
V. Conclusion du Chapitre III.....	116
VI. Annexes.....	117
1. Spectres d'absorption et d'atténuation.....	117
2. Évaluation de la mobilité, du rendement de séparation de charge et du spectre d'action par TRMC	117
3. Paramètres associés au transfert de charge et longueur de diffusion	119
Chapitre IV Etude par TRMC de photocatalyseurs pour la depollution de l'eau 121	
I. Étude de TiO ₂ commerciaux	123
1. Première série : TiO ₂ purs.....	123
2. Expériences.....	123
2.1. Déclins.....	123
2.2. Influence de la longueur d'onde.....	124
2.3. Influence de l'énergie d'excitation	129
3. Deuxième série : TiO ₂ commerciaux, purs et modifiés.....	133
3.1. Expériences	134
3.2. Résultats de TRMC	134
3.3. Comparaison avec les résultats de photocatalyse	140
4. Modification du P25 par des nanoparticules de bismuth zéro-valent.....	141

4.1.	Expériences	141
4.2.	Résultats et discussions.....	142
II.	Études de TiO ₂ synthétisés en laboratoire.....	145
1.	Position du problème.....	145
2.	Série d'échantillons étudiés.....	146
3.	Série d'anatases.....	148
4.	Série de rutilles	150
5.	Série de brookites	151
6.	Série de composites	152
7.	Influence des traitements sur les signaux TRMC.....	153
8.	Signaux TRMC des mélanges	157
III.	Utilisation de photocatalyseurs commerciaux pour la réduction des nitrates.....	159
1.	Matériel et méthode.....	159
1.1.	Echantillons étudiés	159
1.2.	Photocatalyse.....	160
1.3.	Mesures de TRMC	161
2.	Résultats et discussions.....	161
2.1.	Échantillons purs.....	161
2.2.	P25 pur et modifié.....	164
2.3.	PC10 pur et modifié.....	166
2.4.	PC500 pur et modifié.....	168
3.	Bilan.....	169
IV.	Annexe.....	169
1.	Calcul du nombre de photons absorbés	169
2.	Mesure de la constante cinétique apparente en photocatalyse.....	170
V.	Conclusion du Chapitre IV.....	171
Chapitre V Étude par TRMC des effets de surface sur la dynamique des porteurs de charge.....		174
I.	Étude par TRMC de TiO ₂ modifiés par des colorants.....	176
1.	Expériences.....	177
1.1.	Produits et Matériaux	177
1.2.	Imprégnations des poudres.....	177
1.3.	Caractérisations	177
1.4.	Mesures de TRMC	179
1.5.	Expériences de TRMC.....	179
2.	Résultats	179
2.1.	Caractérisations	179
2.2.	TRMC.....	181

3.	<i>Bilan</i>	188
4.	<i>Annexe</i>	190
4.1.	<i>Quantification de la quantité de colorant adsorbé sur le TiO₂</i>	190
II.	<i>Étude par TRMC de TiO₂ sous différentes atmosphères</i>	191
1.	<i>Expériences</i>	191
1.1.	<i>P25 sous différentes atmosphères</i>	191
1.2.	<i>Autres études</i>	192
2.	<i>Résultats et discussion</i>	192
2.1.	<i>P25 sous différentes atmosphères</i>	192
2.2.	<i>Autres études</i>	194
2.3.	<i>Bilan</i>	197
III.	<i>Conclusion du Chapitre V</i>	197
	Conclusion Générale	199
	Bibliographie	203

INTRODUCTION GENERALE

Sur environ un milliard de mètres cube d'eau qui recouvre la surface de la Terre, seuls 16 millions constituent des ressources d'eau douce accessible pour les besoins de l'humanité. Et les besoins en eau vont s'accroître avec l'augmentation de la population mondiale et de son niveau de vie moyen. L'accès à l'eau potable est très disparate, puisqu'environ 800 millions de personnes n'y ont pas accès et près de 2,5 milliards n'ont pas d'accès à un assainissement suffisant, principalement en raison de son coût élevé [1].

L'assainissement de l'eau reste également un enjeu majeur dans les pays développés. Selon le baromètre de l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN), la pollution de l'eau constituait le deuxième problème environnemental le plus préoccupant des français en 2014, juste derrière la pollution de l'air. Elle était la première en 2012. La pollution de l'eau provient aussi bien des déchets industriels ou pharmaceutiques, de produits de consommation domestique ou encore de l'agriculture. Les polluants de l'eau peuvent être des composés organiques (solvants, détergents, pesticides, ...), des métaux (mercure, cadmium, plomb, ...) et des composés inorganiques (nitrates, fluorures, ...). Depuis une cinquantaine d'année, le nombre de substances chimiques trouvées dans l'eau a augmenté régulièrement, en raison de l'apparition de nouvelles substances chimiques et de l'amélioration des outils de détection des substances. La directive européenne cadre sur l'eau (DCE) prévoit d'augmenter régulièrement la liste des substances prioritaires à surveiller et dont un seuil de concentration doit être respecté [2].

Pour faire face au problème de pollution de l'eau, il est donc nécessaire dans un premier temps de développer des outils de détection pour recenser les polluants, et des moyens de quantification pour repérer les seuils critiques. Dans un second temps, il est nécessaire d'améliorer les méthodes d'assainissement et de réduire leurs coûts, soit en optimisant les procédés actuels, soit en en développant de nouveaux. Le chimiste a donc un rôle primordial à jouer dans l'amélioration du traitement de l'eau.

Dans le cas de polluants organiques comme par exemple le phénol, composé industriel important qui constitue un des polluants les plus courants, deux stratégies d'assainissements peuvent être envisagées [3]. La première consiste à séparer le composé de l'eau polluée. Plusieurs méthodes récentes ont été proposées, comme la pervaporation qui consiste à séparer un mélange de charges liquides par une méthode sélective de diffusion-vaporisation à travers une membrane non poreuse [4] ou l'extraction de solvant basée sur une membrane. L'autre stratégie consiste à détruire le polluant, soit par des méthodes biochimiques, soit en réalisant son oxydation totale, générant principalement du dioxyde de carbone et de l'eau. Dans l'exemple du phénol, l'oxydation peut être faite à l'aide d'un oxydant chimique comme l'ozone, par des méthodes électrochimiques, ou simplement à partir du dioxygène présent dans l'eau. Cependant, ce procédé relativement lent nécessite soit des conditions de température et pression importantes donc coûteuses ou une assistance catalytique, principalement hétérogène sur phase solide pour éviter d'ajouter une phase de séparation supplémentaire. Cependant, dans le cas de la catalyse

hétérogène, il existe des problèmes de lixiviation du métal qui peut à son tour polluer l'eau.

Une autre méthode d'oxydation des polluants par le dioxygène est en développement, il s'agit de la photocatalyse hétérogène. Celle-ci consiste à irradier un matériau, appelé photocatalyseur avec des photons d'énergie suffisante pour « activer » celui-ci et le rendre hautement réactif et permettre de réaliser d'importantes réactions. Dans le cadre de l'assainissement de l'eau, le principal matériau utilisé est le dioxyde de titane TiO_2 . C'est un semi-conducteur possédant un gap électronique de l'ordre de 3 eV (soit une longueur d'onde de 400 nm), il est donc « activé » par de la lumière située dans le proche UV, il génère alors des paires électrons-trous au pouvoir rédox important permettant de réaliser l'oxydation complète des composés organiques. La photocatalyse par le TiO_2 fut découverte dans les années 70 sur la réaction de décomposition de l'eau [5]. A l'origine, le TiO_2 est utilisé en tant que pigment blanc en raison de son indice de réfraction élevé, et la photocatalyse par le TiO_2 fut donc d'abord considérée comme néfaste car à l'origine du jaunissement du matériau dans lequel il est incorporé (papier, peinture, *etc.*) [6]. Par la suite, les perspectives d'applications environnementales ont suscité l'intérêt des chercheurs, qui ont cherché à développer et à améliorer le procédé. Ce domaine d'étude est en plein essor, comme en témoigne le nombre croissant de publications scientifiques sur ce thème depuis les années 1990 (Fig. 1).

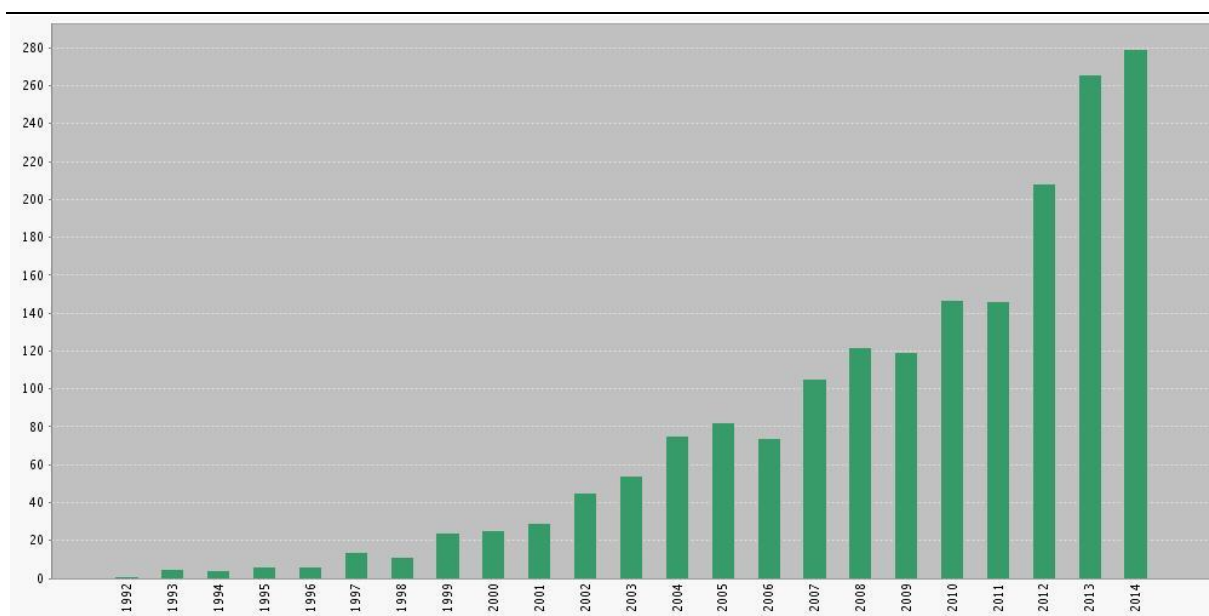


Fig. 1 Statistique des publications avec les mots clés « *water treatment* », « *photocatalysis* » et « TiO_2 » de 1992 à 2014. Source : ISIS Web of Science.

L'utilisation de la photocatalyse par le TiO_2 pour la dépollution de l'eau s'effectue dans des conditions douces, il s'agit d'une méthode de catalyse hétérogène sans phénomène de lixiviation indésirable, et une des perspectives à terme est l'utilisation de la lumière solaire comme source de lumière. La perspective de l'utilisation de sources d'énergies renouvelables pour réaliser la minéralisation complète des polluants organiques fait de la photocatalyse une méthode alternative très prometteuse pour une utilisation dans l'assainissement des eaux.

La recherche sur la photocatalyse englobe plusieurs aspects : l'étude fondamentale du phénomène pour mieux le comprendre, le développement et la caractérisation de matériaux hautement actifs, notamment sous lumière solaire et le développement de réacteurs photocatalytiques. Ces réacteurs doivent permettre la mise en contact du photocatalyseur avec l'eau polluée, l'illumination de celui-ci et, si possible, fixer le photocatalyseur sur un support pour éviter une étape de séparation supplémentaire. Parmi les caractérisations, des tests systématiques d'efficacité photocatalytique doivent être mis en place. Or, il est nécessaire que les tests de photocatalyse soient comparables d'une expérience à l'autre et reproductibles. De plus, dans la perspective d'une industrialisation du procédé, il est nécessaire de développer des tests de référence et donc de réaliser des normes sur les tests. Dans le cadre du projet ANR PhotoNorm dans lequel s'inscrit ce travail, il est prévu de développer un réacteur et de proposer des normes d'essais sur des poudres photocatalytiques.

La photocatalyse se basant sur l'illumination d'un semi-conducteur, sa compréhension passe donc en grande partie par la compréhension de l'interaction lumière-semi-conducteur et de l'ensemble des processus électroniques qui en découlent. Il est donc nécessaire de développer des outils d'analyse qui permettraient dans le même temps une caractérisation électronique des photocatalyseurs. La conductivité micro-onde résolue en temps ou *Time Resolved Microwave Conductivity* (TRMC) est une méthode qui consiste à exciter un matériau semi-conducteur et à suivre l'état excité en temps réel par la réflexion de micro-ondes. Elle donne donc accès aux propriétés électroniques du matériau. Elle répond donc à cette problématique et constitue le cœur de ce travail.

Le projet ANR PhotoNorm a pour but de travailler sur l'ensemble des problématiques liées à la photocatalyse pour la dépollution de l'eau et la purification de l'air : le développement d'un réacteur en plusieurs exemplaires pour effectuer des tests de reproductibilité et proposer une norme de tests, la synthèse de photocatalyseurs et leurs caractérisations optiques et structurales, la réalisation de tests d'efficacité en photocatalyse et la caractérisation électronique par TRMC de ces matériaux. Le projet PhotoNorm est mené en partenariat avec plusieurs laboratoires de recherche et entreprises, chacun des partenaires ayant une tâche attribuée. La société Tera Environnement et le laboratoire IRCELYON sont chargés du développement du réacteur, d'effectuer les tests d'efficacité photocatalytiques et de proposer des normes de tests. L'UPMC et la société Solvay sont chargées de l'élaboration des matériaux, tandis que le Laboratoire de Chimie Physique est chargé d'étudier les propriétés électroniques du matériau par TRMC. Le but de ce projet est d'établir le lien entre tous les aspects de la photocatalyse et de développer des matériaux photocatalytiques plus performants que ceux proposés actuellement.

L'objectif de cette thèse consiste donc à étudier par TRMC les propriétés électroniques de matériaux semi-conducteurs utilisés en photocatalyse pour la dépollution de l'eau. Cette étude se répartit en deux parties : l'analyse des matériaux afin de relier leurs propriétés électroniques à leur efficacité photocatalytique, et une étude plus fondamentale visant une meilleure compréhension des processus électroniques associés à l'interaction lumière-semi-conducteur. Dans le premier aspect, des matériaux de synthèse élaborés

dans le cadre du projet PhotoNorm seront analysés par TRMC, ainsi que des matériaux commerciaux, puis modifiés par des nanoparticules, le tout en faisant le lien avec leurs propriétés photocatalytiques. Pour le second aspect, des TiO_2 commerciaux seront analysés plus en détail par TRMC, dans différentes conditions expérimentales (longueur d'onde d'excitation, atmosphère, *etc.*) et seront modifiés par des colorants organiques pour étudier les effets de surface. Ce travail sera divisé en cinq chapitres.

Le premier chapitre présentera tous les aspects théoriques associés à l'interaction entre la lumière et un semi-conducteur, puis les reliera au phénomène de photocatalyse.

Le second chapitre présentera la théorie associée à la TRMC, puis le montage expérimental utilisé. Une nouvelle cellule spécifique développée au laboratoire sera présentée, ainsi que des tests pour paramétrer ce nouveau montage seront également présentés.

Le troisième chapitre présentera l'« état de l'art » sur les études de TiO_2 par TRMC.

Le quatrième chapitre présentera les résultats de TRMC obtenus sur les photocatalyseurs modifiés ou de synthèse et seront reliés à leur activité photocatalytique. D'abord une étude de base sur des TiO_2 commerciaux sera analysée avec notamment l'influence de la longueur d'onde d'excitation et de l'énergie d'excitation à une longueur d'onde donnée. Les échantillons élaborés dans le cadre de PhotoNorm seront ensuite étudiés, puis des échantillons commerciaux modifiés par des nanoparticules métalliques (de bismuth, de nickel et d'argent notamment) seront analysés et reliés à leur activité photocatalytique. Des échantillons de TiO_2 commerciaux et modifiés utilisés non pour l'oxydation de composés organiques mais pour la réduction de nitrates seront ensuite analysés suivant la même démarche.

Enfin le dernier chapitre portera sur l'étude plus fondamentale des TiO_2 . Elle portera plus précisément sur l'étude des effets de surface sur les propriétés électroniques, pour cela un TiO_2 commercial sera imprégné de colorant, et des TiO_2 commerciaux seront étudiés sous différentes atmosphères en utilisant une nouvelle cellule spécifique.

Chapitre I

DYNAMIQUE DES PORTEURS DE CHARGE

Dans ce chapitre seront présentés les principaux outils théoriques nécessaires à la compréhension de ce travail : la dynamique des porteurs de charge dans les semi-conducteurs et son application à la photocatalyse. Dans un premier temps, la notion de semi-conducteur sera introduite. L'interaction des semi-conducteurs avec la lumière ainsi que la dynamique des porteurs de charge seront ensuite décrits. Cela conduira enfin au principe de la photocatalyse.

Sommaire du Chapitre I

I. Structure électronique des semi-conducteurs	18
1. Structure de bande dans un cristal	18
1.1. Interaction à 2 orbitales	18
1.2. Interaction à N orbitales	18
1.3. Interaction à N orbitales dans un cristal parfait	19
1.4. Conducteur, semi-conducteur et isolant	20
2. Propriétés d'un semi-conducteur à l'état fondamental	20
2.1. Distribution des électrons à température ambiante	20
2.2. Mobilité et conductivité des électrons	21
2.3. Notion de trou et extension de la notion de conductivité	22
2.4. Lien avec les propriétés chimiques	23
2.5. Gap direct et gap indirect	24
2.6. Cas d'un cristal réel : défauts et impuretés	24
II. Interaction lumière-semi-conducteur : dynamique des porteurs de charge	25
1. Mécanisme	25
1.1. Absorption interbande et intrabande	25
1.2. Photoconductivité	26
1.3. Thermalisation	26
1.4. Recombinaison	27
1.5. Piégeage	27
1.6. Diffusion	28
1.7. Réaction avec le milieu extérieur	28

2. Bilan.....	28
2.1. Schéma du mécanisme de la dynamique des porteurs de charge	28
2.2. Mise en équation	29
III. Applications	31
1. La photocatalyse	31
1.1. Définition.....	31
1.2. Mécanisme de la photocatalyse pour la dépollution de l'eau	31
1.3. Aspect « photo » et aspect « catalyse »	32
1.4. Le dioxyde de titane.....	32
2. Cellules photovoltaïques	33
IV. Conclusion du Chapitre I	34

I. Structure électronique des semi-conducteurs

La photocatalyse hétérogène est un phénomène qui se base principalement sur l'interaction entre la lumière et un semi-conducteur. Une présentation succincte de la structure électronique des semi-conducteurs doit être faite pour pouvoir comprendre ses interactions avec la lumière et, finalement, le principe de la photocatalyse. Il est à noter ici qu'on adoptera une approche qualitative pour illustrer la structure de bande des semi-conducteurs.

1. Structure de bande dans un cristal

1.1. Interaction à 2 orbitales

Interaction à deux atomes : cas de l'atome d'hydrogène

[7] L'atome d'hydrogène est, dans son état fondamental, dans l'état $(1s)^1$. Lorsque deux atomes d'hydrogène s'associent, leurs deux orbitales $1s$ respectives se combinent pour former deux orbitales moléculaires, l'une liante, plus basse en énergie que les orbitales atomiques, et l'autre antiliante, plus haute en énergie que les orbitales atomiques $1s$ (Fig. 2). Les électrons de chacun des deux atomes d'hydrogène peuplent alors l'orbitale moléculaire liante. De même dans le cas de molécules, l'interaction à deux orbitales moléculaires donne lieu à deux nouvelles orbitales moléculaires (une liante et une antiliante), combinaison des deux premières. La combinaison entre orbitales est possible lorsque celles-ci ont les mêmes éléments de symétrie et des niveaux d'énergie relativement proches.

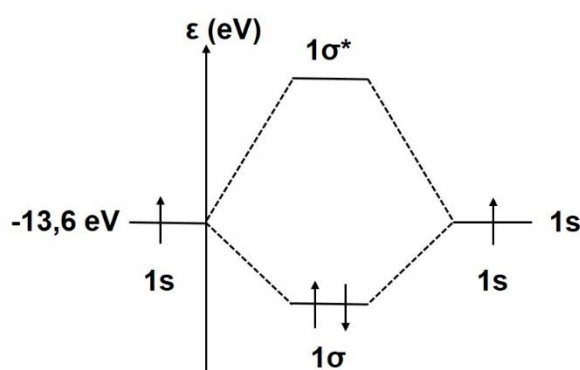


Fig. 2 Schéma de l'interaction entre deux orbitales atomiques $1s$ de l'hydrogène donnant lieu à deux orbitales moléculaires, une liante et une antiliante.

1.2. Interaction à N orbitales

Lorsque N orbitales atomiques issues d'un certain nombre d'atomes se combinent, il y a formation de N orbitales moléculaires, autant de liantes que d'antiliantes. Les électrons

issus des atomes se répartissent à l'état fondamental en remplissant les orbitales par ordre d'énergies croissantes et en respectant la règle d'exclusion de Pauli (au maximum deux électrons par orbitale). En général, le système est stable et peut exister si pas (ou peu) d'orbitales antiliantes sont occupées par des électrons. Plus N devient grand, plus les niveaux d'énergie de certaines orbitales moléculaires ont tendance à se rapprocher.

1.3. Interaction à N orbitales dans un cristal parfait

Un cristal parfait est un solide modèle constitué d'un réseau périodique d'atomes ou de molécules dans les trois dimensions de l'espace. Il est donc constitué d'un nombre d'atomes ou de molécules extrêmement élevé (de l'ordre de 10^{23} par cm^{-3}), et par conséquent le nombre N d'orbitales mises en jeu pour former les orbitales moléculaires du cristal devient également très grand.

De ce fait, un certain nombre d'orbitales moléculaires du cristal vont se situer à des niveaux d'énergie extrêmement proches, bien trop faibles pour être distingués expérimentalement. Ces orbitales ont alors l'apparence d'un continuum de niveau d'énergie, appelé bande d'énergie (**Fig. 3**). Finalement, l'ensemble des orbitales des constituants du cristal va donner lieu à un certain nombre de bandes d'énergies, qui sont les analogues des niveaux d'énergie discrets des orbitales atomique et moléculaires.

Les électrons dans le cristal se répartissent de la même manière que dans les molécules : par ordre d'énergie croissante des niveaux d'énergie, donc par ordre d'énergie croissante des bandes d'énergie du cristal. La bande la plus haute en énergie remplie d'électrons à l'état fondamental est appelée *bande de valence* (BV). La bande la plus basse en énergie vacante en électrons à l'état fondamental est appelée *bande de conduction* (BC). Les deux bandes sont séparées par une *bande interdite*, aussi appelée *gap*. L'énergie du gap, notée E_g est la différence d'énergie séparant le haut de la BV et le bas de la BC. Le plus haut niveau d'énergie occupé par des électrons dans l'état fondamental à 0 K est appelé *énergie de Fermi* ou *niveau de Fermi*, E_F . La BV, la BC, le gap et le niveau de Fermi ont des rôles fondamentaux sur les propriétés physico-chimiques des cristaux, tout comme les orbitales frontières des molécules jouent un rôle fondamental sur les propriétés des molécules.

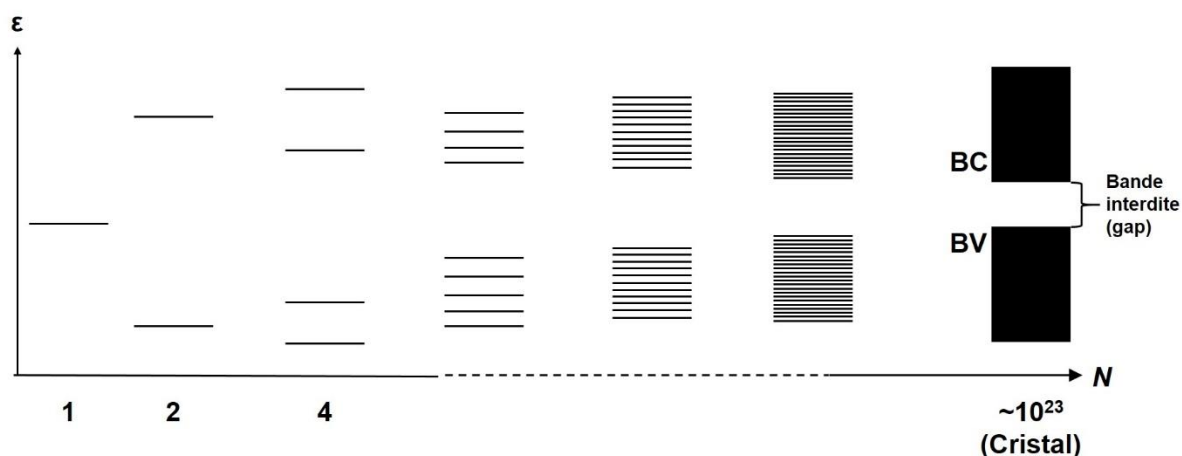


Fig. 3 Évolution relative des niveaux d'énergie en fonction du nombre N d'orbitales en interaction. L'augmentation du nombre d'atomes (donc d'orbitales) a pour conséquence un rapprochement des niveaux d'énergie. Dans le cas d'un cristal le rapprochement entre certains niveaux devient indiscernable, créant ainsi un continuum de niveaux d'énergie, appelé bande.

1.4. Conducteur, semi-conducteur et isolant

Un matériau conducteur est un matériau pour lequel la bande de valence n'est pas complètement remplie en électrons. Un matériau semi-conducteur est un matériau possédant une bande de valence remplie d'électrons (*i.e.* le niveau de Fermi correspond au maximum de la BV) et possédant un gap relativement faible (moins de 5 eV environ). Un isolant possède une BV remplie d'électron et une énergie du gap assez élevée (supérieure à 5 eV environ) **Fig. 4**.

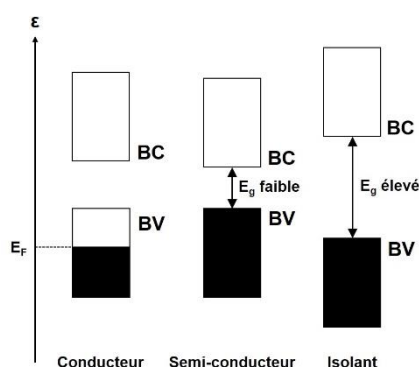


Fig. 4 Distinction entre un conducteur, un semi-conducteur et un isolant

2. Propriétés d'un semi-conducteur à l'état fondamental

2.1. Distribution des électrons à température ambiante

Les électrons d'un cristal obéissent à la statistique de Fermi Dirac, la probabilité qu'un niveau d'énergie $E > E_F$ soit occupé par un électron vaut :

$$P(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B \cdot T}\right) + 1} \quad (1)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T la température. À $T = 0$ K, seuls les niveaux de plus basses énergies sont peuplés en électrons. Mais à température ambiante, la probabilité qu'un électron peuple un niveau d'énergie supérieur à E_F est non nulle, y compris dans la BC (**Fig. 5**). Dans le cas d'un isolant, l'énergie du gap est trop importante pour qu'un nombre significatif d'électrons passent dans la BC, mais dans le cas d'un semi-conducteur, le gap relativement faible permet à certains électrons de la BV de passer dans la BC. Ainsi, à l'état fondamental et à température ambiante, un semi-conducteur est constitué d'une BV quasi-pleine en électrons et d'une BC quasi-vide en électrons.

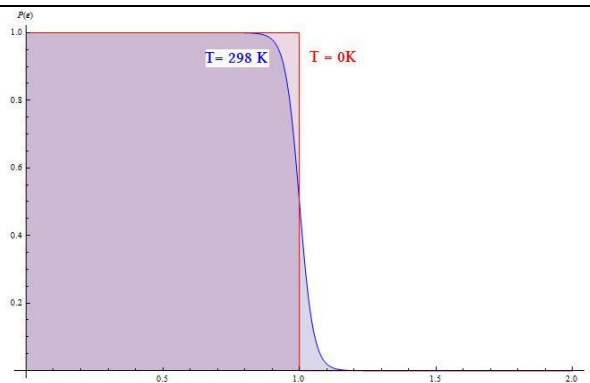


Fig. 5 Probabilité d'occupation des niveaux d'énergie E en fonction de E , à $T = 0$ K (en rouge) et à $T = 298$ K (en bleu) pour un composé ayant une énergie du niveau de Fermi $E_F = 1$ eV.

2.2. Mobilité et conductivité des électrons.

La BC d'un semi-conducteur est faiblement peuplée en électrons et est constituée d'un continuum de niveaux d'énergie extrêmement rapprochés. Le passage d'un électron d'un niveau d'énergie à un autre au sein de la BC est donc relativement facile. Un électron de la BC peut donc se « mouvoir » facilement d'un niveau d'énergie à un autre, d'où l'appellation d'électron libre.

Dans un modèle classique, on peut modéliser un cristal par un gaz d'électrons libres se déplaçant au sein de la structure. Sous l'action d'un champ électrique \vec{E} , les électrons acquièrent une vitesse moyenne \vec{v} , générant un courant \vec{j} . Le mouvement des électrons étant limité par les collisions avec des atomes du cristal, des impuretés, *etc.* Dans ce modèle, \vec{v} a donc l'expression :

$$\vec{v} = -\frac{\tau \cdot e}{m_e} \vec{E} = -\mu_e \vec{E} \quad (2)$$

où e est la charge élémentaire, m_e la masse d'un électron et τ est le temps de relaxation, qui correspond au temps moyen entre deux collisions. $\mu_e = \frac{\tau \cdot e}{m_e}$ est la mobilité de l'électron, elle représente la capacité d'un électron à se mouvoir sous l'action d'un champ électrique.

Cette relation permet d'exprimer la densité de courant électrique \vec{j} et la conductivité σ d'après la loi d'Ohm locale :

$$\vec{j} = -e \cdot n_e \vec{v} = e \cdot n_e \cdot \mu_e \cdot \vec{E} = \sigma \vec{E} \quad (3)$$

où n_e est la densité d'électrons libres par unité de volume. La conductivité électrique est donc définie par :

$$\sigma = e \cdot \mu_e \cdot n_e \quad (4)$$

Comme à 0 K, il n'y a pas d'électrons libres ($n_e = 0$), la conductivité est nulle. La conductivité d'un semi-conducteur augmente avec n_e , donc avec la température. Cette propriété est opposée à celle des conducteurs pour lesquels σ diminue avec la température.

Il est à noter qu'en raison de la nature quantique des électrons dans un cristal, il faut en réalité partir d'un modèle quantique pour établir rigoureusement ces équations. Cependant, elles aboutissent aux mêmes résultats en remplaçant simplement la masse de l'électron m_e par sa masse effective m_e^* , qui représente la masse apparente de l'électron dans sa bande d'énergie.

2.3. Notion de trou et extension de la notion de conductivité

Dans un semi-conducteur au repos, un faible nombre d'électrons de la BV sont passés dans la BC, laissant quelques lacunes en électrons, ou trous. Comme les niveaux d'énergie sont très rapprochés dans la BV comme dans la BC, un électron peut donc se mouvoir et prendre la place du trou, qui se retrouve alors lui-même à la place de l'électron **Fig. 6**. Un autre électron peut alors prendre la nouvelle place du trou et, de proche en proche, le trou peut ainsi se déplacer. Le sens du déplacement des trous sera ainsi opposé à celui des électrons.

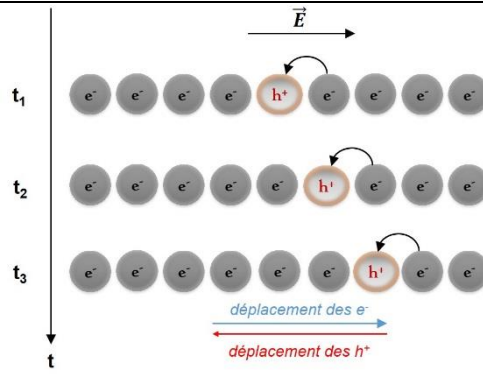


Fig. 6 Illustration du déplacement de proche en proche des trous dans la BV sous l'effet d'un champ électrique [7].

Sous l'action d'un champ électrique, un trou aura ainsi le comportement d'une particule fictive, se déplaçant dans le sens opposé à celui des électrons, donc de charge opposée. On assimile donc les trous à des particules chargées positivement, notées h^+ , de masse m_h , caractérisés par une mobilité μ_h et une densité volumique n_h .

On peut alors étendre la notion de conductivité en ajoutant la contribution à la conduction des trous :

$$\sigma = e \cdot (\mu_h \cdot n_h + \mu_e \cdot n_e) \quad (5)$$

En raison de l'origine du mouvement des trous par déplacement de proche en proche, leur mobilité est toujours inférieure à celle des électrons libres. La différence entre μ_e et μ_h est variable selon les matériaux. Dans le cas du TiO_2 , qui fera l'objet de l'étude de ce travail, la mobilité des électrons libres est bien supérieure à celle des trous [8–11]. La mobilité des électrons dans le TiO_2 est généralement de l'ordre de $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, celle des trous est inférieure de plusieurs ordre de grandeurs à température ambiante. Comme dans le même temps dans un semi-conducteur au repos $n_e \approx n_h$, la conductivité électrique dans le TiO_2 est principalement due à la contribution des électrons :

$$\mu_e \gg \mu_h \text{ et } n_e \approx n_h$$

d'où

$$\sigma \approx e \cdot \mu_e \cdot n_e \quad (6)$$

2.4. Lien avec les propriétés chimiques

Le niveau de Fermi d'un composé correspond à son potentiel chimique. Et d'une manière générale, le potentiel d'oxydo-réduction est lié au niveau d'énergie d'une orbitale : plus un électron est dans un niveau d'énergie élevé, plus il aura tendance à être réactif et à pouvoir être transféré vers un niveau vacant de basse énergie. Un électron de la BC a donc un potentiel de réduction bien plus important qu'un électron de la BV. De même, plus un niveau d'énergie vacant est bas, plus il a tendance à pouvoir recevoir facilement un électron. Un trou h^+ étant une lacune en électron, on peut l'assimiler à une

espèce oxydante, dont le pouvoir d'oxydation augmente lorsque son niveau d'énergie diminue.

L'exploitation des pouvoirs réducteurs des électrons dans la BC et du pouvoir oxydant des trous dans la BV est à la base de la photocatalyse. Nous reviendrons plus en détail sur son principe au paragraphe 2.

2.5. Gap direct et gap indirect

Les bandes représentent les niveaux d'énergie accessibles aux électrons dans un cristal. Rigoureusement, ils s'obtiennent en résolvant l'équation de Schrödinger pour des électrons plongés dans un potentiel périodique. Les solutions, et donc l'allure des bandes, sont alors fonction du vecteur d'onde k des électrons (reliés à leur quantité de mouvement).

L'allure des bandes est alors plus complexe que la représentation sous forme de « boîtes » faite jusqu'alors : elles possèdent généralement un maximum et un minimum. On dit qu'un semi-conducteur est à gap direct si le maximum de la BC est à la même abscisse que le minimum de la BV. Sinon, on dit que le semi-conducteur est à gap indirect **Fig. 7**. Cette notion est importante puisqu'un gap direct favorise en général la désexcitation des électrons et donc la durée de vie des états excités du matériau.

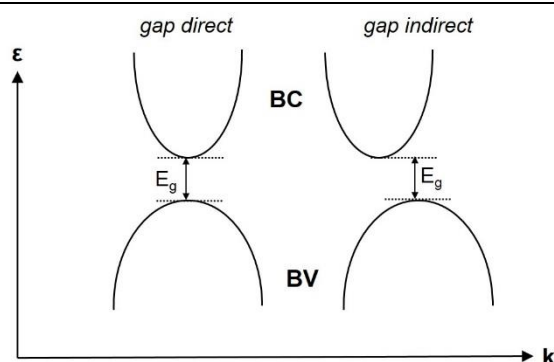


Fig. 7 Forme simplifiée des bandes d'énergie en fonction du vecteur d'onde k et illustration des cas à gap direct et à gap indirect.

2.6. Cas d'un cristal réel : défauts et impuretés

Dans un cristal réel, la périodicité de la structure n'est pas parfaite : des défauts peuvent être présents dans le matériau. Ils peuvent être ponctuels : impuretés (atomes étrangers), absence d'un atome dans le réseau, *etc.* D'autres défauts peuvent être plus étendus : dislocations, joints de grains entre deux zones cristallines ordonnées, *etc.* Les défauts étant des ruptures dans la structure des cristaux. Ils ne contribuent donc pas à la structure de bande globale du cristal.

Ces défauts apportent à la structure des niveaux d'énergie discrets situés entre les bandes d'énergie. On distingue les *niveaux peu profonds*, proches des bandes de valence et de conduction, dont l'énergie thermique à température ambiante permet un transfert de trou et d'électron respectivement de ces niveaux intermédiaires vers la BV et la BC (**Fig. 8**). Ces niveaux sont généralement assez délocalisés et, du fait de leur nombre et de leur

proximité avec une bande d'énergie, permettent également un déplacement des porteurs de charge au sein de ces niveaux. On peut donc associer une mobilité aux électrons faiblement piégés, c'est-à-dire aux électrons situés dans des niveaux peu profonds proches de la BC. Dans le cas du TiO_2 , la mobilité de ces électrons est de l'ordre de 10^{-3} - $10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [12]. On distingue également les *niveaux profonds*, proches du centre de la bande interdite. Ces niveaux sont généralement très localisés. Par conséquent, un électron situé dans un niveau profond (*fortement piégé*) ne peut pas retourner dans la BC par simple agitation thermique. Il n'a donc pas de mobilité notable et ne peut donc que se désexciter vers la BV. Les niveaux profonds ont donc tendance à favoriser le retour des électrons de la BC vers l'état fondamental et donc à diminuer la durée de vie des états excités.

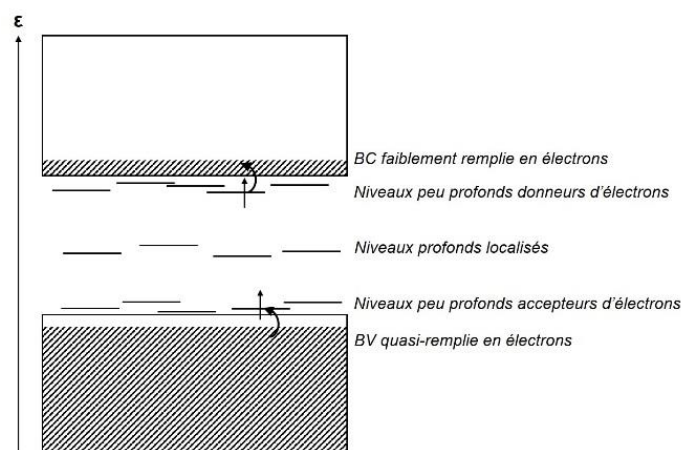


Fig. 8 Diagramme schématique des bandes d'un semi-conducteur réel.

II. Interaction lumière-semi-conducteur : dynamique des porteurs de charge

Nous allons discuter ici des possibilités d'interactions entre un semi-conducteur et un photon, de fréquence ν . Cette interaction pouvant aboutir à des états excités, on discutera des voies de désexcitation de ces états, et de leur durée de vie. Cela reviendra à établir des équations cinétiques pour chaque processus et en associer une constante de vitesse. L'ensemble de ces processus constitue le mécanisme de formation et relaxation des états excités, il permet de déterminer leur durée de vie.

1. Mécanisme

1.1. Absorption interbande et intrabande

[7] Les transitions électroniques dans les semi-conducteurs sont soumises aux mêmes règles que dans les atomes ou molécules. Ainsi, un photon d'énergie $h\nu$ peut être absorbé pour faire passer un électron vers un état vacant plus haut en énergie. L'absorption de

photon est un processus extrêmement rapide (de l'ordre de la fs) et pourra être considéré comme instantané comparé aux autres processus. Le nombre de photons absorbés ne dépend que du coefficient d'absorption α du matériau et du flux de photons incident, F_0 . Il est de l'ordre de 1 pour des photons d'énergie $h\nu$ supérieur à E_g .

Lorsque $h\nu$ est supérieur ou égal à E_g , un électron de la BV peut donc passer dans la BC, devenant alors un électron libre. Cette transition électronique laisse un trou dans la BV. Il y a donc formation d'une *paire électron-trou*. Il s'agit d'une transition *interbande*.

À l'état fondamental et à température ambiante, la BV d'un semi-conducteur contient un certain nombre de trous, donc de niveaux vacants. Une transition électronique *intrabande* peut donc être envisagée. Elles mettent en jeu des transitions de plus faibles énergies, situées typiquement dans le domaine infrarouge ou micro-onde. Ces transitions électroniques peuvent mettre en jeu les électrons libres de la BC. Elles sont relativement faibles dans les semi-conducteurs à l'état fondamental compte tenu de la faible densité d'électrons libres et de trous. Cependant elles sont suffisantes pour être détectées, et peuvent être exploitées pour sonder la durée de vie des états excités. Cette méthode sera décrite en détail dans le Chapitre II.

1.2. Photoconductivité

[7] La création de paires électrons-trous génère un excès d'électrons libres et de trous par rapport à l'état fondamental. Par conséquent la conductivité du matériau va augmenter. Cet état excité est transitoire, les paires électrons-trous se relaxent progressivement, et ainsi la conductivité diminue aussi progressivement jusqu'à retourner vers sa valeur à l'état fondamental (conductivité « noire »). On peut alors définir la photoconductivité, $\Delta\sigma(t)$, comme la conductivité excédentaire, transitoire et dépendante du temps dû à la photo-excitation du matériau :

$$\Delta\sigma(t) = e.(\mu_e\Delta n_e(t) + \mu_h\Delta n_h(t)) \quad (7)$$

où $\Delta n_e(t)$ et $\Delta n_h(t)$ sont respectivement les densités volumiques d'électrons excédentaires à l'instant t par rapport à l'état fondamental.

Nous allons maintenant discuter des voies de désexcitation des paires électrons-trous photo-générées, c'est-à-dire après absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale à E_g .

1.3. Thermalisation

Après leur formation, les électrons (*resp.* trous) excités vont d'abord se « thermaliser » : ils se relaxent vers le minimum de la BC (*resp.* maximum de la BV) [13–16]. La thermalisation des paires électrons-trous est généralement très rapide, de l'ordre de la centaine de fs. Les paires électrons-trous « thermalisées » vont naturellement se relaxer vers l'état fondamental, suivant plusieurs processus.

1.4. Recombinaison

Une paire électron-trou photo-générée peut repartir spontanément vers son état fondamental, en émettant un photon ou de la chaleur. Elle peut être directe (ou géminée) si le trou se recombine avec l'électron qui l'a généré, ou indirecte si elle implique un électron et un trou quelconques.

La nature directe ou indirecte du gap a une grande influence sur les recombinaisons de paires électrons-trous. En effet, pour qu'une paire électron-trou se recombine, il faut qu'il y ait conservation du vecteur d'onde k (transition verticale). Cela n'est possible que si le composé est à gap direct. Dans le cas contraire, la recombinaison nécessite l'intervention d'un phonon (vibration globale du réseau, quantifiée elle aussi et possédant un vecteur d'onde propre K) pour assurer la conservation du vecteur d'onde. La désexcitation fait alors intervenir trois entités (électrons, trous et phonons), ce qui rend les recombinaisons beaucoup moins probables que dans le cas des semi-conducteurs à gap direct. La durée de vie des porteurs de charge est donc généralement plus grande dans le cas des semi-conducteurs à gap indirect. Cependant, il faut noter que le processus d'absorption est soumis aux mêmes règles que la recombinaison, donc l'absorption d'un semi-conducteur à gap indirect aura tendance à être plus faible par rapport à un semi-conducteur à gap direct : des photons d'énergie supérieure à l'énergie du gap seront en pratique nécessaires pour réaliser l'excitation et créer des paires électrons-trous [7].

Le processus de recombinaison nécessite donc la rencontre entre un électron et un trou de mêmes quantités de mouvement, il dépend donc de la quantité de trous et d'électrons présents dans le matériau, il s'agit donc d'un processus cinétique du second ordre [17]. Ce phénomène est donc très rapide. Dans le cas du TiO_2 , la durée de vie de la recombinaison pouvant aller de quelques dizaines de picoseconde à quelque dizaine de nanosecondes. Les valeurs dépendent à la fois de la structure des matériaux (taille des particules, microstructure, *etc.*), comme du modèle et de la méthode de mesure, d'où cette large plage de valeur [18].

1.5. Piégeage

Un électron libre peut également se relaxer vers les niveaux intermédiaires dans la bande interdite. Depuis cet état les électrons peuvent alors se recombinaison avec un trou pour retourner vers l'état fondamental. On parle alors de piégeage. On distingue alors le piégeage peu profond, vers les niveaux peu profonds de la BC, qui est réversible. L'autre type de piégeage est irréversible, vers les niveaux profonds : l'électron fortement piégé ne peut que se relaxer vers la BV. Ces niveaux profonds agissent donc comme des centres de recombinaison.

La cristallinité et surtout le taux d'impureté va jouer sur le nombre de pièges dans le cristal et auront donc tendance à favoriser les recombinaisons par piégeage. Ainsi un cristal plus pur aura tendance à avoir une plus grande durée de vie des porteurs de charge. La surface des cristaux contient généralement plus d'impuretés et de défauts : un grand nombre de porteurs de charge pourra y être piégé.

Si on considère que les pièges sont fixes et en nombre très supérieur à celui des paires électrons-trous, on peut assimiler le piégeage à un processus du premier ordre [17] : il ne dépend que du nombre d'électrons ou de trous libres. Il a été établi que le piégeage s'établit très rapidement dans le TiO_2 , de l'ordre de quelques dizaines de picoseconde, voire moins [13,18,19]. De plus le piégeage des électrons et des trous ne se fait pas à la même vitesse. Certaines études suggèrent même que les trous seraient fortement piégés à des temps extrêmement courts (200 fs), et ce piégeage serait limité par leur thermalisation, ce qui expliquerait que les trous aient une très faible mobilité devant celle des électrons [20].

1.6. Diffusion

Les paires électrons-trous qui ne se sont pas recombinées directement étant des porteurs de charge libres, ils peuvent donc se mouvoir « librement » dans le semi-conducteur, pouvant aller jusqu'à diffuser vers la surface du matériau où ils peuvent être captés par une espèce extérieure adsorbée à la surface du matériau. En première approximation on peut assimiler la diffusion à un processus cinétique du premier ordre [15].

1.7. Réaction avec le milieu extérieur

Les porteurs de charge piégés en surface sont susceptibles d'être captés par des molécules extérieures adsorbées sur le matériau, réalisant des réactions d'oxydo-réduction. Les électrons réagissant avec des oxydants et les trous avec des réducteurs. Cette étape constitue la base de la photocatalyse et sera décrite plus en détail dans la partie 1.

Ce processus dépend de la quantité d'espèces adsorbées, comme du nombre de porteurs de charge en surface. Par simplification, on peut assimiler ces réactions à des processus cinétiques du premier ordre. Dans le cas du TiO_2 en milieu aqueux, il a été établi que les trous réagissent assez rapidement (de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de nanosecondes), alors que les électrons réagissent plus lentement (de l'ordre de 10 μs à 1 ms)[18,21].

2. Bilan

2.1. Schéma du mécanisme de la dynamique des porteurs de charge

L'ensemble de ces processus peuvent être regroupés suivant le schéma ci-dessous (Fig. 9), ils constituent le mécanisme de génération et de relaxation des porteurs de charge.

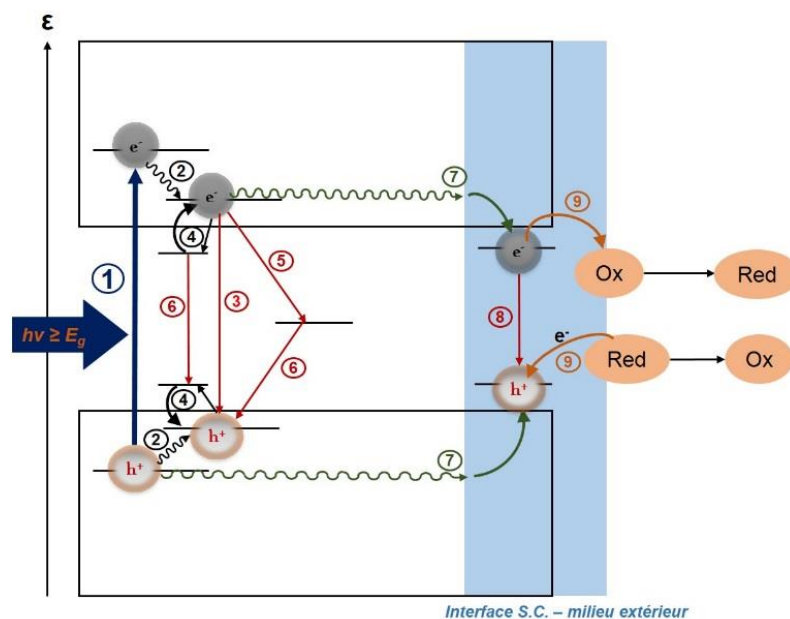


Fig. 9 Schéma des mécanismes de formation et relaxation des paires électrons-trous dans un semi-conducteur. **(1)** : absorption de photon, création de paire électron-trou. **(2)** : thermalisation des porteurs de charge. **(3)** : recombinaison directe. **(4)** : Piégeage faible (réversible). **(5)** : piégeage profond. **(6)** : recombinaison après piégeage. **(7)** : diffusion et piégeage en surface. **(8)** : recombinaison de paires électrons-trous en surface. **(9)** : Réaction d'oxydo-réduction avec des molécules extérieures. Cette dernière étape constitue la base de la photocatalyse.

2.2. Mise en équation

Pour simplifier la mise en équation, on peut se focaliser sur le nombre de porteurs de charge libres et ne distinguer qu'un seul type de piégeage, comme processus du premier ordre. Et, par rapport à la photocatalyse, il convient de distinguer les porteurs de charge situées en volume (e_v^- et h_v^+) et en surface (e_s^- et h_s^+) du matériau. La **Table 1** ci-dessous rassemble l'ensemble des équations cinétiques associées à ces processus.

Processus	Equation associée	Loi de vitesse	Ordre de grandeur de la durée de vie
photo-génération des charges	$SC + h\nu \longrightarrow SC^* + h^{+*} + e^{-*}$	$n_{abs}(t)$	fs
thermalisation	$h^{+*} + e^{-*} \longrightarrow h_v^{+*} + e_v^{-*}$		100 fs
recombinaison	$h_v^+ + e_v^- \xrightarrow{k_r^v} \Delta \text{ (ou } h\nu)$	$v_r^v = k_r^v \cdot n_e^v(t) \cdot n_h^v(t)$	10 ps – 10 ns
piégeage : capture par un piège P	$e_v^- + P \xrightarrow{k_p^e} P^-$	$v_p^e = k_p^e \cdot n_e^v(t)$	1 ps
	$h_v^+ + P \xrightarrow{k_p^h} P^+$	$v_p^h = k_p^h \cdot n_h^v(t)$	
migration et piégeage en surface	$e_v^- \xrightarrow{k_{diff}^e} e_s^-$	$v_{diff}^e = k_{diff}^e \cdot n_e^v(t)$	
	$h_v^+ \xrightarrow{k_{diff}^h} h_s^+$	$v_{diff}^h = k_{diff}^h \cdot n_h^v(t)$	
réaction avec un constituant extérieur C	$e_s^- + C \xrightarrow{k_c^e} C^-$	$v_c^e = k_c^e \cdot n_e^s(t)$	10 μ s – 1 ms
	$h_s^+ + C \xrightarrow{k_c^h} C^+$	$v_c^h = k_c^h \cdot n_h^s(t)$	100 ns
Recombinaison de surface	$h_s^+ + e_s^- \xrightarrow{k_r^s} \Delta \text{ (ou } h\nu)$	$v_r^s = k_r^s \cdot n_e^s(t) \cdot n_h^s(t)$	1 ns [21]

Table 1 Équations associés à la dynamique des porteurs de charge. $n_{abs}(t)$ la densité de photon absorbée à l'instant t , qui est proportionnelle à la densité de photons incidents, $n_{hv}(t)$. Les indices ou exposants « v » se rapportent aux processus/quantités situés en volume, et les indices « s » aux processus/quantités en surface du matériau.

Globalement, la relaxation des électrons et des trous photo-générés est régie par les équations suivantes :

$$-\frac{dn_e^v}{dt} = -I_{abs}(t) + k_r^v \cdot n_e^v(t) \cdot n_h^v(t) + (k_p^e + k_{diff}^e) \cdot n_e^v(t) \quad (8)$$

$$-\frac{dn_e^s}{dt} = -k_{diff}^e \cdot n_e^v(t) + k_2^s \cdot n_e^s(t) \cdot n_h^s(t) + k_c^e \cdot n_e^s(t) \quad (9)$$

$$-\frac{dn_h^v}{dt} = -I_{abs}(t) + k_r^v \cdot n_e^v(t) \cdot n_h^v(t) + (k_p^h + k_{diff}^h) \cdot n_h^v(t) \quad (10)$$

$$-\frac{d\Delta n_h^s}{dt} = -k_{diff}^h \cdot n_h^v(t) + k_r^s \cdot n_e^s(t) \cdot n_h^s(t) + (k_c^h + k_{diff}^h) \cdot n_h^s(t) \quad (11)$$

III. Applications

1. La photocatalyse

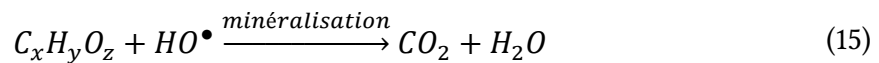
1.1. Définition

La photocatalyse consiste à générer des porteurs de charge par de la lumière pour qu'ils réagissent avec des molécules extérieures adsorbées en surface du matériau.

Outre la purification de l'eau, la photocatalyse connaît diverses applications : la synthèse organique [22,23], la production d'hydrogène [24], la purification de l'air [25], ou encore l'auto-nettoyage [26].

1.2. Mécanisme de la photocatalyse pour la dépollution de l'eau

Les réactions envisageables par photocatalyse dépendent du pouvoir oxydo-réducteur des paires électrons-trous. La dépollution de l'eau consiste principalement à oxyder les polluants organiques jusqu'à leur minéralisation complète. Cela passe généralement par la génération de radicaux hydroxyles HO^\bullet , extrêmement oxydant. Ceux-ci sont formés directement par oxydation de l'eau, et indirectement par réduction du dioxygène dissout dans l'eau. Le mécanisme simplifié se résume donc à la génération de paires électrons-trous piégées en surface du matériau, puis à la formation de radicaux hydroxyles et enfin à la minéralisation d'un polluant organique (ayant par exemple pour formule $C_xH_yO_z$) [27] :



La photocatalyse peut également être employée pour réduire certains polluants minéraux présents dans l'eau, comme les nitrates ou les métaux lourds [28,29].

1.3. Aspect « photo » et aspect « catalyse »

[30] La photocatalyse fait donc intervenir deux aspects dont vont dépendre son efficacité : la génération de porteurs de charge dont certains vont diffuser vers la surface du matériau, et la réaction en surface avec les molécules extérieures.

Le premier aspect, « photo », dépend donc du mécanisme de dynamique des porteurs de charge décrit précédemment : plus le nombre de porteurs de charge arrivant en surface du semi-conducteur est grand, et plus, *a priori*, la photocatalyse sera efficace : il faut donc générer un grand nombre de paires électrons-trous arrivant en surface du matériau et donc une grande durée de vie des porteurs de charge. Cette opération est liée au mécanisme **Table 1**, et particulièrement à l'étape de diffusion des charges vers la surface du matériau.

Le deuxième aspect, « catalyse », s'apparente à un mécanisme de type catalyse hétérogène, il peut être décrit par le modèle de Langmuir-Hinshelwood [27,31] La catalyse hétérogène dépend grandement du nombre de sites actifs disponibles en surface, donc de la surface spécifique du semi-conducteur.

1.4. Le dioxyde de titane

[21,32] Le dioxyde de Titane (TiO_2) est le matériau étudié dans ce travail. Il s'agit du principal matériau utilisé en photocatalyse. Le dioxyde de titane existe sous plusieurs formes cristallines, les principales étant les formes rutilles, anatases et, dans une moindre mesure, la forme brookite. La forme anatase est métastable, elle se transforme en Rutile au-delà de 600°C .

Le TiO_2 est un semi-conducteur, son gap électronique est d'environ 3,0 eV pour la forme rutille, de 3,2 eV pour la forme anatase et d'environ 3,3 eV pour la forme brookite. Cela correspond à des longueurs d'onde d'environ 410, 390, et 380 nm respectivement, donc situées dans la région intermédiaire entre l'UV et le visible, ce qui rend envisageable à terme l'utilisation du soleil comme source de lumière. La position absolue de la BC et de la BV du TiO_2 sont situées autour de -7,5 et -4 eV respectivement (ce qui correspond à des potentiels redox respectifs de +3,0 et -0,5 V/ENH) **Fig. 10**. Ces valeurs font des électrons libres du TiO_2 de bons réducteurs et des trous de très puissants oxydants, permettant la formation de radicaux hydroxyles et l'oxydation de très nombreux composés organiques. Il faut noter que le rapprochement des bandes diminue E_g , rendant la génération des porteurs de charge plus efficace sous lumière visible, mais diminue le pouvoir oxydo-réducteur des paires électrons-trous, ce qui peut nuire à l'efficacité de la photocatalyse.

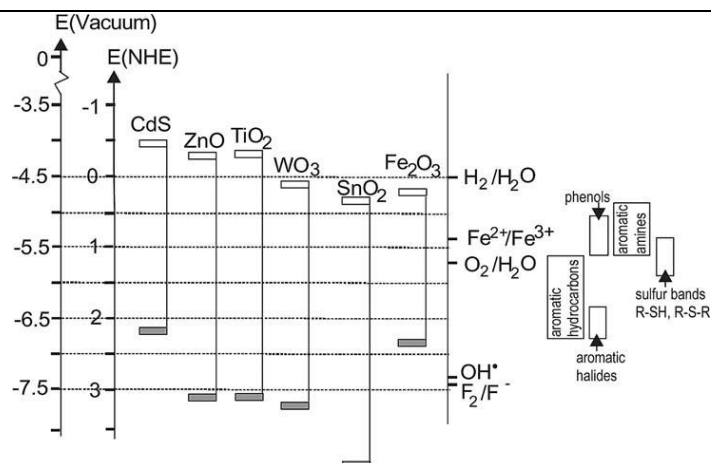


Fig. 10 Positions des bandes de conduction et de valence de quelques semi-conducteurs dont le TiO_2 [21]. Plusieurs autres espèces sont placées sur le diagramme permettant de visualiser les réactions envisageables par photocatalyse. On voit que le TiO_2 a des bandes idéalement situées pour réaliser un grand nombre de réactions, dont l'oxydation de composés organiques ou la production d'hydrogène.

Le TiO_2 est souvent employé en photocatalyse sous forme de nanoparticules, car possédant une bien plus grande surface spécifique et de plus faibles taux de recombinaisons de volume. En général, la forme anatase est plus efficace en photocatalyse que la phase rutile.

Une grande partie de ce travail est réalisée sur des échantillons commerciaux de TiO_2 . Le premier, le P25 (Evonik) est un mélange de rutile (20% environ) et d'anatase (80 % environ), il s'agit de l'un des TiO_2 purs commerciaux les plus efficaces en photocatalyse. Les seconds consistent en une série d'anatases purs (Cristal Global) : le PC10, le PC50, le PC100 et le PC500. Tous sont synthétisés par traitement thermique du PC500, traitement qui a pour conséquences l'augmentation de la taille des particules et de leur cristallinité. Le tableau ci-dessous résume les propriétés de ces échantillons :

échantillon	phase cristalline	taille moyenne des particules (nm)	surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
P25	~80 : 20 Anatase : Rutile	25	50
PC10	Anatase	65 - 75	10
PC50	Anatase	20 - 30	54
PC100	Anatase	15 - 25	80-100
PC500	Anatase	5 - 10	317

Table 2 Propriétés de TiO_2 étudiés dans ce travail [33].

Une autre partie de ce travail sera réalisé sur des TiO_2 purs synthétisés en laboratoire dans le cadre du projet PhotoNorm, il s'agit d'échantillons d'anatase, de rutile, de brookite, purs ou mixtes. La description de ces échantillons sera faite au Chapitre IV.

2. Cellules photovoltaïques

La dynamique des porteurs de charge dans les semi-conducteurs est également à la base des cellules photovoltaïques. Dans celles-ci, les paires électrons-trous sont séparées et migrent dans des sens opposées, générant ainsi un courant électrique. Cette séparation de

charge est généralement réalisée dans une jonction pn (contact entre deux semi-conducteurs de mêmes bandes dopés n , c'est-à-dire excédentaires en électron, et p , déficitaires en électrons), avec des matériaux à base de silicium [34,35].

Cependant, d'autres types de cellules photovoltaïques, appelées cellules à pigments photosensibles ou parfois Cellules Grätzel ont été développées. Celles-ci sont à base de TiO_2 imprégnés par un colorant à base de ruthénium [36,37]. Dans ces cellules, le colorant est excité par de la lumière visible et les électrons excités sont injectés dans la BC du TiO_2 . La séparation des charges est donc réalisée à l'interface colorant-semi-conducteur, les électrons étant dans le TiO_2 et collectés sur du verre conducteur. Les trous se situent dans le colorant et sont collectés via un médiateur redox à une cathode Fig. 11.

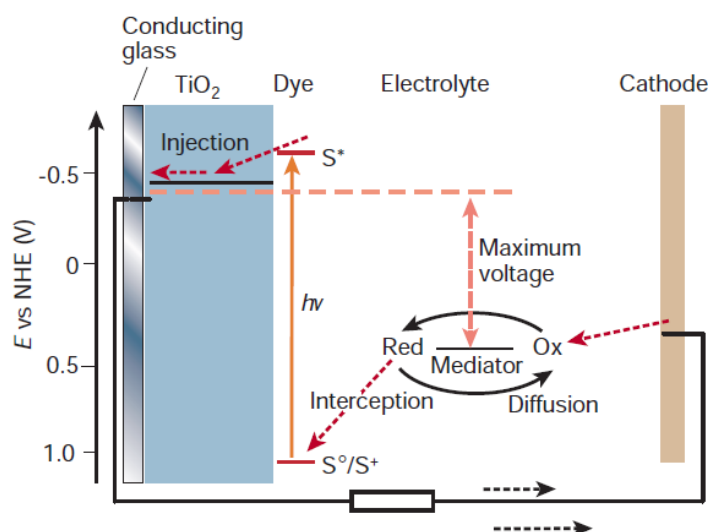


Fig. 11 Schéma et principe des cellules solaires à pigments photosensibles [37].

Si l'étude de cellules photovoltaïques ne fait pas l'objet de ce travail, son principe est mentionné pour deux raisons : comme pour la photocatalyse, son efficacité dépend de la durée de vie des porteurs de charge photo-générés dans un semi-conducteur et est limitée par les recombinaisons et, dans ce travail, du TiO_2 photosensibilisé par des colorants sera étudié.

IV. Conclusion du Chapitre I

Dans ce chapitre ont été présentés les grands principes de la photocatalyse et de la dynamique des porteurs de charge. Il a été montré que de nombreux processus complexes peuvent survenir aux paires électrons-trous photogénérées avant de réagir avec des espèces extérieures et de participer au processus photocatalytique. Il apparaît aussi que les processus de la dynamique des porteurs de charge sont encore mal élucidés.

Or, la compréhension des mécanismes de la photocatalyse passe par la compréhension de la dynamique des porteurs de charge. Ainsi, l'optimisation du procédé passe par l'augmentation de la durée de vie des porteurs de charge dans les matériaux. Pour cela il

est nécessaire de posséder des outils pour sonder l'évolution des paires électron-trou dans les semi-conducteurs et de quantifier leur durée de vie.

Le chapitre suivant décrira les principes et le montage expérimental de la TRMC, méthode utilisée dans ce travail pour sonder la durée de vie des porteurs de charge et comprendre leur dynamique.

Chapitre II

LA TIME RESOLVED MICROWAVE CONDUCTIVITY (TRMC) : THÉORIE ET APPLICATION

Cette partie sera consacrée à la présentation de la Time Resolved Microwave Conductivity (TRMC), principal outil de ce travail pour étudier la dynamique des porteurs de charge. La première partie sera consacrée à ses principes et ses aspects théoriques, qui exploitent les effets de transitions intrabandes. La seconde partie se concentrera sur sa mise en application, avec une description du dispositif expérimental et une présentation des premiers signaux TRMC. Enfin, la troisième partie sera consacrée à une analyse préliminaire d'une nouvelle configuration expérimentale.

Sommaire du Chapitre II

I. Principe de la TRMC	38
1. Théorie « simplifiée »	38
1.1. Interaction micro-onde/semi-conducteur	38
1.2. Photo-conductivité micro-onde	38
1.3. Lien avec la dynamique des porteurs de charge	38
2. Théorie étendue	39
2.1. Permittivité, conductivité et indice complexe	39
2.2. Réflexion sur un dioptré	39
2.3. Réflexion transitoire	41
3. Commentaires	42
3.1. Facteur de sensibilité	42
3.2. Validité de la réponse linéaire	42
3.3. Conductance et conductivité	42
3.4. Bilan	43
II. Dispositif expérimental	43
1. Schéma du dispositif	43
2. Descriptions des composants	44
3. Développement d'un support spécifique	48

4. Résolution du système	49
III. Analyse d'un signal TRMC.....	49
1. Condition d'acquisition d'un signal.....	49
2. Présentation d'un signal	50
3. Analyse du signal	50
IV. Tests des signaux TRMC dans la cellule	52
1. Position du problème.....	52
2. Étude du bruit électronique	52
3. Reproductibilité sur un même extrait d'échantillon	54
4. Reproductibilité en fonction de la quantité de poudre	55
5. Influence de la fréquence micro-onde	56
6. Reproductibilité des signaux sur plusieurs échantillons	58
7. Comparaison des signaux TRMC sur plaque de verre et dans la cellule.....	61
8. Bilan.....	62
V. Conclusion du Chapitre II.....	64

I. Principe de la TRMC

1. Théorie « simplifiée »

1.1. Interaction micro-onde/semi-conducteur

[38,39] Comme présenté dans le chapitre précédent, la présence de trous dans la BV et d'électrons libres dans la BC permet de réaliser des transitions intrabandes de faible énergie, notamment dans le domaine des micro-ondes. Les propriétés optiques d'un semi-conducteur vis-à-vis des micro-ondes (absorption, réflexion, transmission) dépendent donc des densités de porteurs de charge libres, n_e et n_h , et donc de sa conductivité σ . Ainsi, pour une onde micro-onde de puissance P_i arrivant sur un semi-conducteur, la puissance réfléchie par le semi-conducteur, P_r , sera fonction de σ et sera donc notée $P_r(\sigma)$.

1.2. Photo-conductivité micro-onde

Les transitions électroniques interbandes et la création de paires électrons-trous entraînent une augmentation transitoire de la conductivité égale à la photoconductivité $\Delta\sigma(t)$. La puissance micro-onde réfléchie est alors transitoirement modifiée et vaut alors $P_r(\sigma + \Delta\sigma(t))$. Pour une faible perturbation, la variation de la puissance relative réfléchie par le semi-conducteur, $\Delta P_r(t)$ peut être considérée comme proportionnelle à la photo-conductivité [38] :

$$\frac{\Delta P_r(t)}{P_i} = \frac{P(\sigma + \Delta\sigma(t)) - P(\sigma)}{P_i} = A \cdot \Delta\sigma(t) \quad (16)$$

où A est un facteur de sensibilité, dont l'origine sera discutée plus en détail partie 3.1.

1.3. Lien avec la dynamique des porteurs de charge

La conductivité étant liée au nombre de porteurs de charge libres (équation (7)) la relation précédente peut donc aussi s'écrire :

$$\frac{\Delta P_r(t)}{P_i} = A \cdot e \cdot (\mu_h \cdot \Delta n_h(t) + \mu_e \cdot \Delta n_e(t)) \quad (17)$$

Dans le cas du TiO_2 , la conductivité est directement reliée au nombre d'électrons libres (équation (6)). On peut donc finalement écrire :

$$\frac{\Delta P_r(t)}{P_i} \approx A \cdot e \cdot \mu_e \cdot \Delta n_e(t) \quad (18)$$

Finalement, la puissance relative micro-onde réfléchiée par du TiO_2 photo-excité à l'instant t correspond au nombre d'électrons libres excédentaires à l'instant t . La méthode *Time Resolved Microwave Conductivity* (TRMC) consiste donc à suivre en temps réel la puissance micro-onde réfléchiée transitoire d'un échantillon photo-excité, autrement dit c'est une méthode qui permet le suivi du devenir des électrons libres photo-générés en temps réel et qui donne donc des informations directes sur la dynamique des porteurs de charge dans le TiO_2 , que l'on pourra ensuite associer à son activité photocatalytique.

2. Théorie étendue

Cette partie propose une approche plus large des interactions micro-ondes/semi-conducteur. La formule (16) sera établie en partant de la théorie de l'électromagnétisme dans les milieux diélectriques.

2.1. Permittivité, conductivité et indice complexe

La réponse d'un milieu à une radiation électromagnétique en général est liée à sa permittivité diélectrique ϵ , c'est-à-dire à la capacité des charges à se polariser sous l'action d'un champ électromagnétique. ϵ dépend donc de la fréquence de l'onde électromagnétique, elle est en fait complexe, notée $\underline{\epsilon}$, dès que le milieu n'est pas transparent (c'est-à-dire qu'il absorbe une partie de l'onde) :

$$\underline{\epsilon} = \epsilon_{Re} + i \cdot \epsilon_{Im} \quad (19)$$

où i désigne le nombre imaginaire tel que $i^2 = -1$.

La partie imaginaire ϵ_{Im} , appelée perte diélectrique, est liée aux pertes thermiques et aux mouvements des charges, donc à la conductivité [40]. La permittivité diélectrique pouvant s'écrire de la façon suivante [41] :

$$\underline{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{Re}(\omega) + i\epsilon_{Im}(\omega) = \epsilon(\omega) - i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \quad (20)$$

où ω est la pulsation, i.e. la fréquence angulaire de l'onde incidente et ϵ_0 la permittivité du vide.

2.2. Réflexion sur un dioptré

i. Expression de l'onde micro-onde

Une onde micro-onde de pulsation ω se propage selon une direction z dans un guide d'onde de largeur caractéristique a située dans un milieu quelconque de permittivité

complexe $\underline{\varepsilon}$. On peut caractériser cette onde à partir de l'amplitude du champ électrique qui la compose et de sa constante de propagation dans le milieu \underline{k}_i :

$$E = E_0 \cdot e^{-i(\omega t + \underline{k}_i z)} \quad (21)$$

où \underline{k}_i est un paramètre complexe dépendant du milieu i et de la fréquence de l'onde. Sa partie réelle est liée à l'indice de réfraction du milieu et sa partie complexe est liée à ses propriétés d'absorption. On le détermine selon la théorie des ondes guidées par la relation de dispersion [38] :

$$\underline{k}_i^2 = \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 - \underline{\varepsilon}_i(\omega) \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 = \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 - \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \left(\varepsilon_i(\omega) - i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}\right) \quad (22)$$

avec c la célérité de la lumière dans le vide.

ii. Réflexion et transmission à l'interface

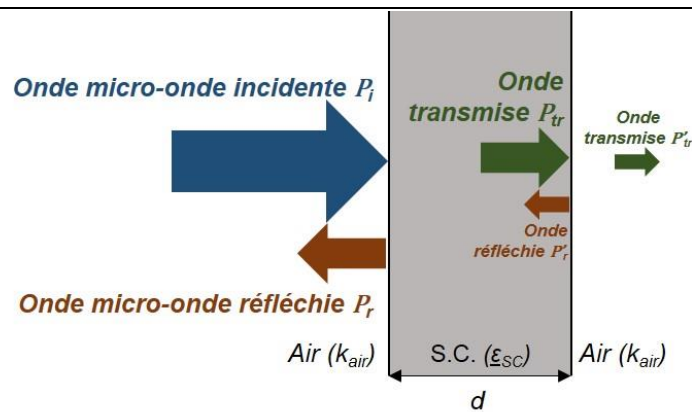


Fig. 12 Illustration de la réflexion des micro-ondes arrivant sur un semi-conducteur en incidence normale. L'onde incidente à l'interface est en partie réfléchi et en partie transmise dans le matériau. L'onde transmise dans le matériau est en partie absorbée et peut subir à son tour des réflexions au sein du matériau avant d'être à nouveau transmise dans l'air. La puissance réfléchi correspond donc à la puissance globale réfléchi directement et transmise dans la direction opposée à celle de l'onde incidente.

L'onde micro-onde incidente de puissance P_i se propage dans l'air (de permittivité réelle $\varepsilon_{air} = 1$) au sein du guide d'onde jusqu'à atteindre l'interface d'un semi-conducteur d'épaisseur d (Fig. 12) avec une incidence normale. L'onde micro-onde sera en partie réfléchi et en partie transmise. L'onde transmise se propage ensuite au sein du semi-conducteur, au cours duquel elle subit de l'absorption. Elle peut ensuite être soit transmise, soit réfléchi à l'interface semi-conducteur-air suivante. La partie réfléchi à cette interface se propage à nouveau au sein du semi-conducteur jusqu'à l'autre interface où elle subit à nouveau réflexion, transmission et absorption, et ainsi de suite. La puissance relative de l'onde globalement réfléchi P_r est alors donné par :

$$\frac{P_r}{P_i} = |\underline{r}|^2 \quad (23)$$

avec :

$$\underline{r} = \left(\frac{k_{air} - \underline{k}_{SC}}{k_{air} + \underline{k}_{SC}} \right) \cdot \left(\frac{1 - e^{-2i\underline{k}_{SC}d}}{1 + \left(\frac{k_{air} - \underline{k}_{SC}}{k_{air} + \underline{k}_{SC}} \right)^2 e^{-2i\underline{k}_{SC}d}} \right) \quad (24)$$

À partir des équations (22), (23) et (24) on obtient l'expression exacte de la puissance micro-onde réfléchie. Elle est fonction de la pulsation des micro-ondes ω , des dimensions caractéristiques du guide d'onde a , de la permittivité réelle ε , de l'épaisseur d de l'échantillon et de la conductivité du matériau σ_0 :

$$\frac{P_r}{P_i} = f(\omega, a, d, \varepsilon_r, \sigma_0) \quad (25)$$

2.3. Réflexion transitoire

Dans le cas d'une excitation intrabande, la répartition électronique est modifiée au sein des bandes, donc les propriétés optiques globales du matériau sont modifiées. Cela se traduit par une variation globale, de la permittivité de $\Delta\underline{\varepsilon}(t) = \Delta\varepsilon(t) + i \frac{\Delta\sigma(t)}{\varepsilon_0\omega}$.

Cependant la variation de la permittivité diélectrique $\Delta\varepsilon$ est en général beaucoup plus faible que la variation de la conductivité [41] et devient négligeable pour une faible perturbation, si bien qu'on peut finalement considérer que seule la conductivité est affectée par l'excitation lumineuse :

$$\Delta\underline{\varepsilon}(t) \simeq i \frac{\Delta\sigma(t)}{\varepsilon_0\omega} \quad (26)$$

De ce fait, la variation de la puissance relative réfléchie pour une onde vaut alors :

$$\frac{\Delta P_r(t)}{P_i} = f(\omega, a, d, \varepsilon_r, \sigma_0 + \Delta\sigma(t)) - f(\omega, a, d, \varepsilon_r, \sigma_0) \quad (27)$$

Cette relation peut être linéarisée pour une faible perturbation :

$$\frac{\Delta P_r(t)}{P_i} \simeq \left(\frac{df}{d\sigma} \right)_{\omega, a, d, \varepsilon_r, \sigma_0} \cdot \Delta\sigma(t) \quad (28)$$

3. Commentaires

3.1. Facteur de sensibilité

Le terme $\left(\frac{df}{d\sigma}\right)_{\omega,a,d,\varepsilon_r,\sigma_0}$ de l'équation (28) correspond donc au facteur de sensibilité A .

Sans en expliciter son expression, on peut voir qu'il dépend à la fois de paramètres expérimentaux (fréquence micro-onde, dimensions du guide d'onde, épaisseurs de l'échantillon) que des propriétés intrinsèques du matériau (conductivité « noire » σ_0 et permittivité du milieu ε). Il s'agit généralement d'une fonction ayant un caractère sinusoïdal en fonction de la fréquence micro-onde [42] et peut être positif ou négatif.

Dans les conditions expérimentales actuelles, l'échantillon se présente sous forme de poudre, dont l'épaisseur et la permittivité sont assez mal définies, et la fréquence des micro-ondes employées n'est pas mesurable quantitativement. Le facteur de sensibilité nous est donc inaccessible dans ces conditions de travail, et nous resterons qualitatifs quant au nombre de porteurs de charge générés par excitation. En revanche, il sera toujours possible de comparer les valeurs obtenues sur plusieurs échantillons ayant des propriétés très proches. Et, surtout, nous aurons des informations quantitatives par rapport à l'évolution temporelle des signaux TRMC, donc de la photo-conductivité. Nous aurons donc ainsi accès à des informations directement en lien avec la dynamique des porteurs de charge.

Il est à noter aussi que l'échantillon est placé sur un support en verre ou en téflon (supposés transparents aux micro-ondes), ce qui rajoute au système réel des interfaces support-semi-conducteur et air-support supplémentaires dont il faut tenir compte dans le calcul exact de la réflexion micro-onde.

3.2. Validité de la réponse linéaire

La réponse TRMC avec la conductivité n'est linéaire que dans le cas d'une faible perturbation. Il est donc important de s'assurer que cette condition est bien vérifiée. Suivant les conditions expérimentales, la relation (16) est vérifiée lorsque $\frac{\Delta P_r}{P_i}$ n'excède pas 3 à 10% [38,43].

Concrètement, on a observé expérimentalement des variations de puissance relative n'excédant pas 0,1%. On pourra donc considérer que la linéarité de la relation est toujours vérifiée.

3.3. Conductance et conductivité

L'absorption de lumière au sein du matériau suit la loi de Beer-Lambert, et décroît exponentiellement avec la profondeur de l'échantillon [44] : elle n'est pas homogène et la photo-conductivité n'est donc pas non plus homogène au sein du matériau et $\Delta\sigma$ dépend de la profondeur z . Il est alors plus commode d'exprimer la photo-conductance, ΔG , qui est une propriété globale du matériau, plutôt que $\Delta\sigma$, qui est une propriété locale et inhomogène. Les deux peuvent être reliés par une relation simple [45] :

$$\Delta G(t) = \beta \int_0^d \Delta \sigma(z, t) dz \quad (29)$$

où β est une grandeur reliée aux dimensions du guide d'onde. On peut ainsi retrouver un analogue à la relation (18) pour la réflexion micro-onde transitoire :

$$\frac{\Delta P_r(t)}{P_i} = A' \cdot \Delta G(t) = -K \cdot \Delta N_e(t) \quad (30)$$

où $\Delta N_e(t)$ est le nombre total d'électron photo-générés dans le matériau, relatif à l'intégration de la densité volumique $\Delta n_e(t)$ sur l'épaisseur d du matériau [46], et K un facteur de sensibilité similaire à A .

3.4. Bilan

L'interaction d'ondes micro-ondes avec un semi-conducteur faiblement excité peut être reliée au nombre de charges mobiles générées. Dans le cas du TiO_2 , elle peut directement être liée aux nombres de d'électrons libres excédentaires par la relation (18). La variation de la puissance relative réfléchiée va donc décliner (en valeur absolue) avec le nombre d'électron libres photo-générés, donc en suivant le processus de dynamique des porteurs de charge décrit par les relations (8) à (11).

Nous allons maintenant décrire la mise en pratique expérimentale de cette théorie : le dispositif de TRMC qui permet de suivre en temps réel la puissance micro-onde réfléchiée par un échantillon de TiO_2 excité et donc de suivre en temps réel le devenir des électrons photo-générés.

II. Dispositif expérimental

1. Schéma du dispositif

Le dispositif de TRMC doit donc être composé d'une source d'excitation de l'échantillon, d'une source de génération des micro-ondes et d'une voie de détection des micro-ondes réfléchies. L'échantillon est placé sur un support à l'extrémité d'un guide d'onde où les micro-ondes arrivent en incidence normale sous l'échantillon. Les ondes réfléchies sont guidées via un circulateur vers le système de détection et d'acquisition. L'excitation de l'échantillon se fait par la partie supérieure de l'échantillon. La **Fig. 13** présente le schéma détaillé du dispositif.

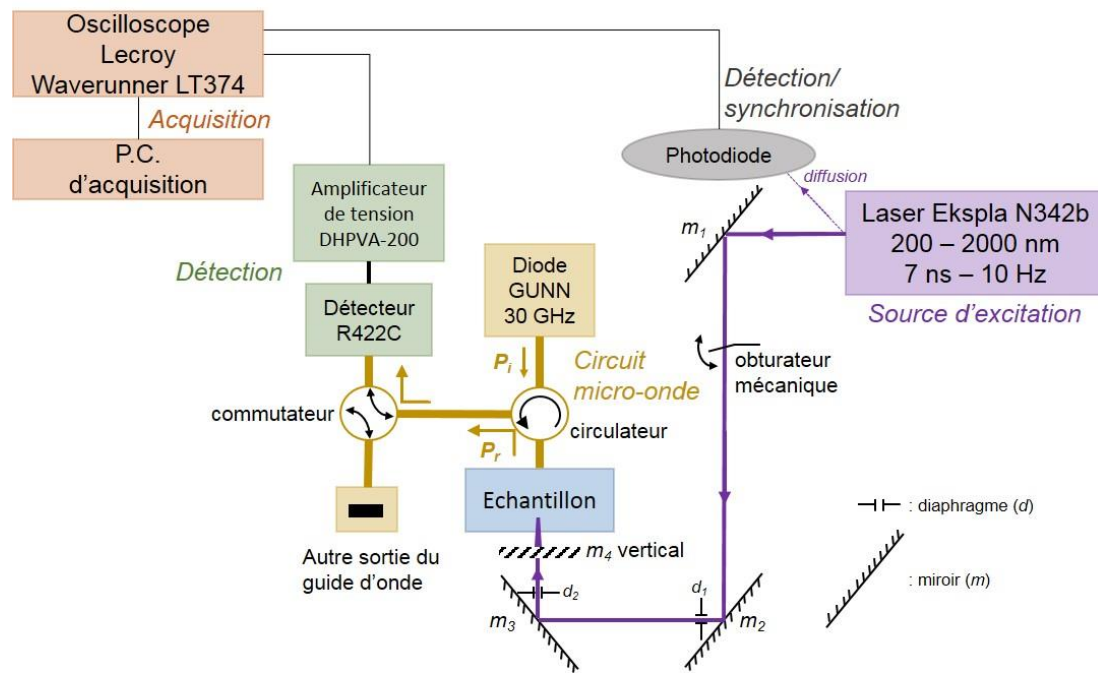


Fig. 13 Schéma du dispositif de TRMC

La source d'excitation est un laser pulsé à la nanoseconde. Des miroirs (numérotés m_1 à m_4 sur le Fig. 13) guident le faisceau laser sur l'échantillon, m_4 réfléchissant le faisceau verticalement pour atteindre l'échantillon par le dessus. La source micro-onde est une diode GUNN générant des ondes en continue de fréquence de 30 ± 1 GHz. La détection des micro-ondes se fait via une diode Schottky couplée à un amplificateur. L'acquisition des signaux est réalisée à partir d'un oscilloscope numérique. Enfin la synchronisation entre les impulsions lasers et l'acquisition des signaux se fait à l'aide d'une photodiode reliée à l'oscilloscope.

2. Descriptions des composants

Source d'excitation

Initialement la source d'excitation était un laser utilisant un cristal Nd:YAG (grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme) pulsé, qui génère de la lumière à 1064 nm de longueur d'onde. Un système de doublage et triplage en fréquence permettait ensuite d'obtenir des longueurs d'onde de 532 et 355 nm respectivement. Ce système ne donnait donc accès qu'à trois longueurs d'onde, dont une seule dans le domaine UV.

Ce laser a été remplacé par un laser accordable en fréquence (N342B, EKSPLA). Celui-ci est constitué d'un milieu amplificateur constitué d'un cristal Nd:YAG couplé à un générateur d'harmonique générant le doublage et le triplage en fréquence. Il est suivi d'un oscillateur paramétrique optique (OPO) constitué d'un cristal de BBO (béta-borate de baryum) de type II. Ce cristal non linéaire sépare le faisceau laser qu'il reçoit en deux faisceaux de longueurs d'onde différentes (appelés signal et complémentaire ou *idler*). Les longueurs d'onde du signal et du complémentaire dépendent de l'orientation du cristal par rapport au faisceau laser. Il permet ainsi une accordabilité en fréquence, allant de 410 à 2300 nm. L'OPO est ensuite couplé à deux cristaux de BBO de type I permettant par

génération de second harmonique (*Second Harmonic Generation*, SHG) et génération de fréquence somme (*Sum-Frequency Generation*, SFG) d'obtenir des longueurs d'onde dans l'UV (entre 225 et 409 nm). Au final, ce laser est accordable de manière quasi-continue de 225 à 2300 nm.

Il produit des impulsions lumineuses, de polarisation de type s (pour *senkrecht*, perpendiculaire), caractérisés par une largeur temporelle à mi-hauteur de 7 ns (**Fig. 14**). Une cellule de Pockels (cristal dont la direction de polarisation change sous l'action d'une tension électrique) assure une répétition des impulsions à une fréquence de 10 Hz.

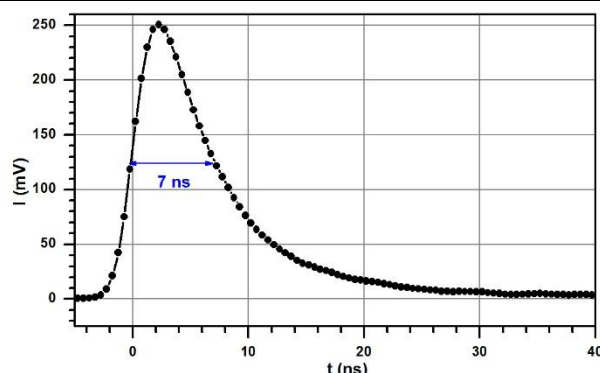


Fig. 14 Allure d'une impulsion laser, enregistré d'après la réponse de la photodiode. Les impulsions sont répétées avec une fréquence de 10 Hz.

L'intensité lumineuse produite par une impulsion dépend de la longueur d'onde. Celle-ci peut être mesurée expérimentalement à l'aide d'un capteur d'énergie pyroélectrique (ES111C, Thorlabs) relié à un puissance-mètre (PM100D, Thorlabs). Typiquement, la densité d'énergie mesurée, E , arrivant sur l'échantillon de TiO_2 est de l'ordre de $0,75 \text{ mJ.cm}^{-2}.\text{pulse}^{-1}$ à 355 nm et autour de $1.5 \text{ mJ.cm}^{-2}.\text{pulse}^{-1}$ à 530 nm. La caractéristique spectrale complète du laser en énergie est donnée **Fig. 15** ci-dessous.

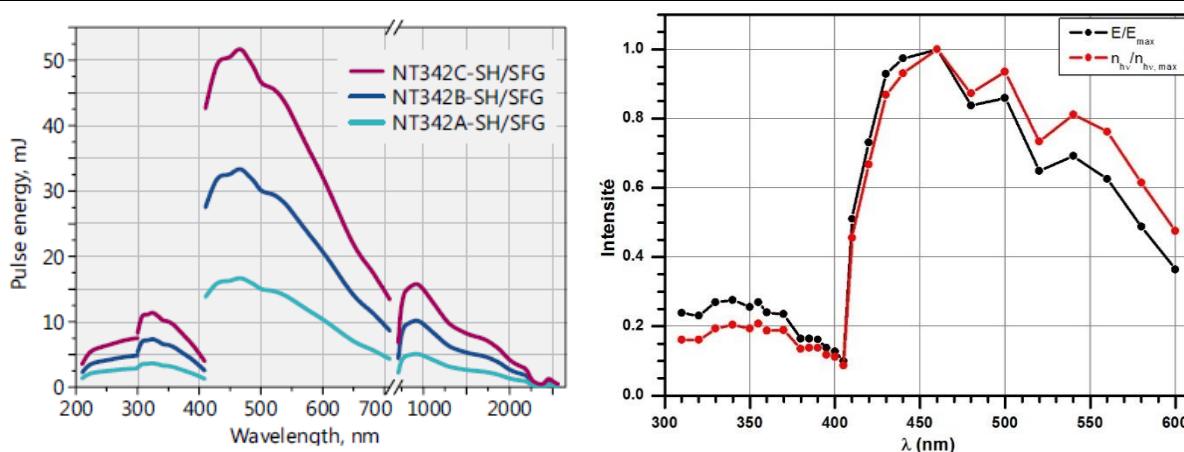


Fig. 15 Caractéristiques spectrales du laser. À gauche, données du fabricant, celle du laser utilisé correspond à la courbe bleu foncé (NT342B). À droite, caractéristiques mesurées expérimentalement de 300 à 600 nm (normalisées) : énergie mesurée (noir) et nombre de photons correspondant (rouge)

Pour une densité d'énergie donnée, le nombre de photon diffère en fonction de la longueur d'onde. La densité d'énergie n'est donc pas un paramètre pertinent pour une

étude en longueur d'onde. En revanche, la densité de photon n_{hv} s'obtient aisément par la relation :

$$n_{hv} = \frac{\text{densité d'énergie}}{\text{énergie d'un photon}} = \frac{E}{hv} \quad (31)$$

Il est possible de faire varier l'énergie d'excitation en ajoutant un ou plusieurs filtres sur le chemin optique. Certains filtres sont simples (« verres colorés », agissant comme des densités optiques), leurs efficacités et domaines spectraux sont donnés par leurs spectres d'absorption. D'autres sont des filtres dichroïques, qui transmettent et réfléchissent une partie du faisceau lumineux, et dont les propriétés optiques dépendent de l'angle d'orientation des miroirs par rapport au faisceau lumineux. Ces derniers permettent un ajustement assez précis de la densité d'énergie du faisceau laser.

Les miroirs utilisés sont en aluminium renforcé. Leur coefficient de réflexion est assez élevé (de 85 à 95% dans la gamme de longueur d'onde utilisée), ce qui limite les pertes d'énergie par réflexion sur le chemin optique. La densité d'énergie est mesurée en plaçant le détecteur pyroélectrique entre m_3 et m_4 , ainsi la valeur mesurée prend en compte la plupart des pertes par réflexion. Deux diaphragmes d_1 et d_2 sont placés sur le chemin optique du faisceau laser pour contrôler l'alignement optique. Enfin un obturateur peut basculer mécaniquement pour, soit bloquer, soit laisser passer le faisceau sur l'échantillon, ce qui permet de contrôler simplement l'irradiation de l'échantillon, et acquérir des signaux avec et sans excitation.

Source micro-onde

La source micro-onde est constituée d'une diode GUNN (ou diode à transfert d'électron) GKa-300 (Spacek Labs). Elle est constituée d'un semi-conducteur en arséniure de gallium, GaAs, placé dans une cavité résonante de taille ajustable par une vis. Ce type de diode s'appuie sur l'effet GUNN : certains semi-conducteurs possèdent des bandes de conduction à vallées, c'est-à-dire possédant plusieurs minima d'énergie. À chacune de ces vallées correspond une mobilité différente des électrons libres. Sous l'action d'un champ électrique suffisamment intense, les électrons libres acquièrent une énergie cinétique suffisante pour franchir la barrière entre deux vallées et ainsi être transférés vers une vallée de plus faible mobilité, qui fait donc diminuer la vitesse des électrons. Cela se traduit par un comportement de résistance négative du matériau d'une part, et d'un comportement d'oscillateur d'autre part [47]. Ce dernier effet est à la base de la génération de micro-ondes, dont la fréquence dépend de la taille du cristal et peut être ajustée en faisant varier la longueur de la cavité résonante.

D'après les données du constructeur, la diode GUNN génère en continu des micro-ondes de 30 GHz de fréquence (modulables à ± 1 GHz) et délivrant une puissance micro-onde de sortie de 24 mW à 30 GHz.

Guide d'onde

Le guide d'onde dans lequel se propage les micro-ondes est un guide d'onde rectangulaire, dont les dimensions intérieures (7,11 x 3,56 mm) sont adaptées aux fréquences de travail (26,1 à 40 GHz, bande Ka). Ce type de guide d'onde correspond à la norme WR28 selon les standards de l'*Electronic Industries Alliance* (EIA). En sortie directe du guide d'onde, sur l'échantillon, une tension V_i de 274 mV a été mesurée. Cette tension est à relier à la puissance micro-onde incidente P_i .

Le circuit du guide d'onde contient un circulateur (Pamtech RYG2032), permettant de guider les ondes micro-ondes réfléchies en détection. Les circulateurs sont basés sur des matériaux en ferrites qui influent sur le champ électrique en fonction de son sens de propagation, c'est-à-dire qu'il peut imposer le sens de sortie du champ électrique en fonction de son sens d'entrée.

Il contient également un commutateur permettant d'orienter les ondes réfléchies et de les guider vers l'une ou l'autre des deux voies de sortie possibles. La première voie guide les micro-ondes vers la voie d'acquisition utilisée usuellement, la deuxième peut être reliée vers un second détecteur relié à un voltmètre pour mesurer directement la puissance micro-onde moyenne réfléchie.

Détection/amplification

Les ondes micro-ondes sont détectées et converties en signal électrique par un détecteur R422C (Agilent Technology). Il s'agit d'une diode Schottky, plus précisément d'une diode *planar-doped barrier*. Ces diodes basées sur une jonction métal-semi-conducteur, ont un temps de réponse en temps suffisamment rapide pour détecter un signal micro-onde. Le détecteur converti la puissance micro-onde P en une tension électrique V . La réponse n'est pas forcément linéaire, mais pour une faible perturbation, la variation de la puissance micro-onde relative est proportionnelle à la variation relative en tension [38] :

$$\frac{\Delta V(t)}{V_i} = c \cdot \frac{\Delta P(t)}{P_i} \quad (32)$$

où le coefficient de proportionnalité c tient compte du gain d'amplification. Le détecteur est directement relié à un amplificateur de tension (DHPVA-200, Femto) à gain variable. Le gain est réglé à 60 dB, maximum possible. Un gain de 60 dB signifie que la tension du signal est amplifiée 10^3 fois.

Acquisition / synchronisation

Le système d'acquisition est un oscilloscope numérique LeCroy Waverunner LT374. Le début de l'acquisition d'un signal doit correspondre avec le début de l'excitation de l'échantillon. La synchronisation entre l'acquisition et l'excitation est assurée par une photodiode. Celle-ci convertit la lumière de l'impulsion laser en signal électrique, qui est

détecté par l'oscilloscope et déclenche l'acquisition du signal. Une partie de la lumière diffusée en sortie du laser suffit pour être détectée par la photodiode.

L'oscilloscope peut acquérir des signaux jusqu'à 2 Gs.s^{-1} (*giga-samples per seconde*), c'est-à-dire qu'il peut mesurer une tension toutes les 0,5 ns.

3. Développement d'un support spécifique

Le support sur lequel était déposé l'échantillon était initialement une plaque de verre en borosilicate (Corning 7059), d'environ 0,5 mm d'épaisseur. Ce support est transparent aux ondes micro-ondes, mais de nombreuses pertes par transmission limitent l'intensité du signal, donc le seuil de détection.

Afin d'augmenter la sensibilité du signal, une cellule spécifique pour le dispositif expérimentale a été développée. Cette cellule en aluminium est adaptée au guide d'onde, elle contient une cavité cylindrique. Le fond de la cavité est constitué d'un support en PTFE, transparent aux micro-ondes, sur lequel est déposé l'échantillon. De plus un porte-échantillon en PTFE, de forme adaptée aux dimensions de sortie du guide d'onde permet de contrôler la quantité et la forme de poudre déposée sur l'échantillon. L'ensemble des éléments de la cellule est présenté **Fig. 16**. Dans cette configuration, la cellule se comporte comme une cavité pour les micro-ondes et limite les pertes, ce qui a pour effet d'augmenter l'intensité des signaux.

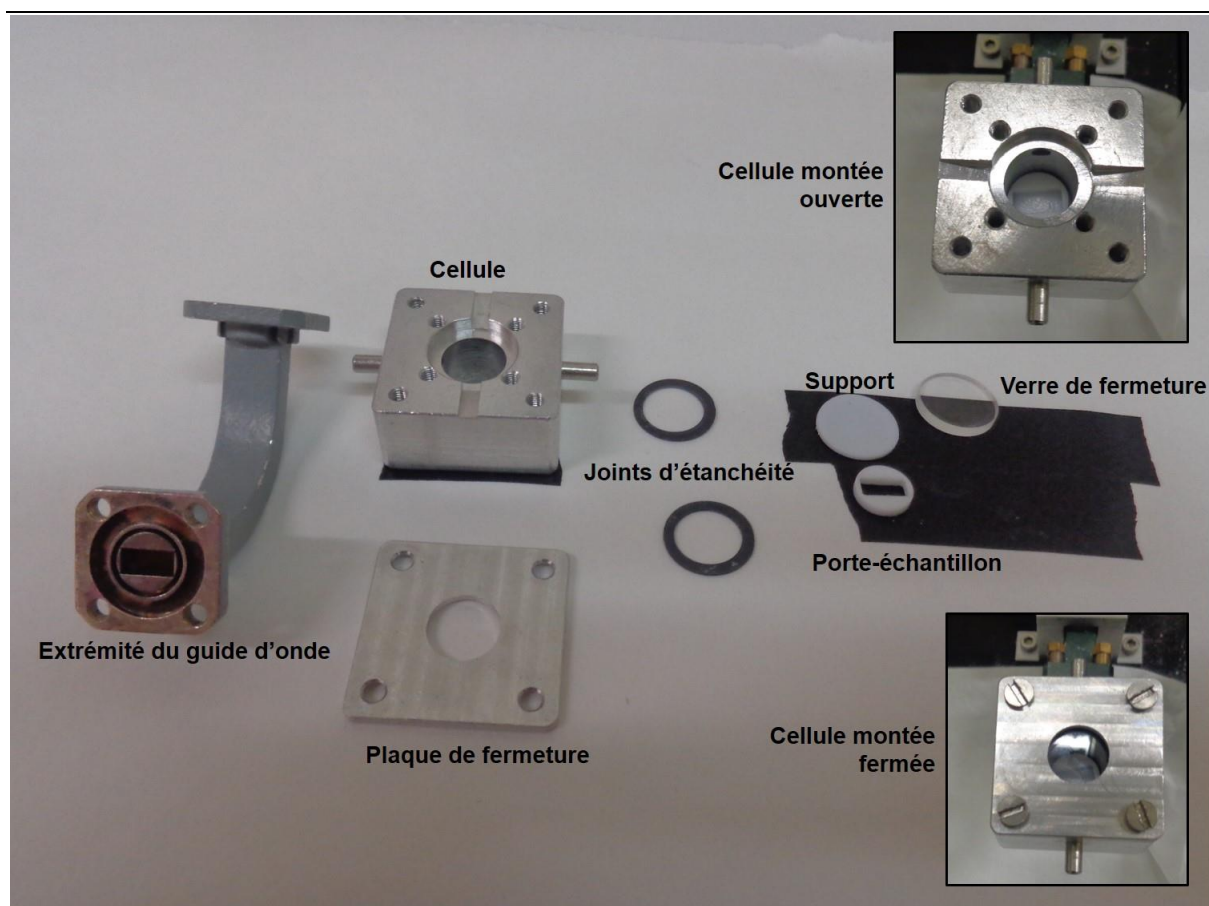


Fig. 16 Différents constituants de la cellule spécifique pour la TRMC et présentation de la cellule montée sur le guide d'onde, ouverte et fermée.

La cellule peut également être fermée hermétiquement dans sa face supérieure par une fenêtre UV en silice fondue (Edmund Optics) de 15 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur, transparente à la lumière laser dans la gamme de longueur d'onde de travail. De plus, deux ouvertures sur la partie supérieure de la cellule permettent une entrée et une sortie d'un flux de gaz. Dans cette configuration, la cellule permet de travailler sous atmosphère contrôlée en faisant passer un flux de gaz continu, et d'étudier l'influence de l'atmosphère sur la dynamique des porteurs de charge. Dans cette configuration, la sortie de gaz est reliée à une fiole de garde pour contrôler le flux de gaz. La description de ces expériences et l'analyse des résultats expérimentaux seront traitées Chapitre V.

Cette cellule conçue au laboratoire constituant une nouvelle configuration expérimentale par rapport à la plaque de verre utilisée précédemment, il est nécessaire de réaliser des tests préalablement à toute expérience pour s'assurer de la fiabilité des résultats, notamment la reproductibilité et le bruit. La présentation et l'étude de ces tests seront faites dans la partie IV de ce chapitre.

4. Résolution du système

L'usage d'un laser nanoseconde et le matériel de détection actuel permettent une résolution temporelle de l'ordre de 10 ns. La limite d'étude temporelle est de l'ordre de la centaine de microsecondes. Le bruit du signal limite la détection en amplitude à la dizaine de millivolts environ, et peut aller jusqu'à des signaux de l'ordre de 1 V, ce qui reste bien en-dessous de la limite de linéarité de la relation (18).

III. Analyse d'un signal TRMC

1. Condition d'acquisition d'un signal

Un signal TRMC est acquis à partir du signal micro-onde réfléchi converti en signal électrique. Ce signal électrique est marqué par un bruit assez important. Pour réduire le bruit, un signal est enregistré en réalisant une moyenne sur un certain nombre N d'acquisitions, généralement entre 200 et 300, pour réduire les fluctuations aléatoires. De plus le signal est soustrait à une ligne de base obtenue en faisant l'acquisition d'un signal de la même façon, mais sans excitation laser (obturateur en position fermée), ce qui permet de réduire le bruit systématique. Le signal TRMC final est donc la différence entre une moyenne de N acquisitions avec excitation (obturateur en position ouverte) et une moyenne de N acquisitions sans excitation.

Par rapport à la théorie présentée précédemment, un signal TRMC résulte de la différence de potentiel ΔV mesurée entre le signal réfléchi de l'échantillon excité et celui de l'échantillon au repos. Donc l'intensité du signal mesuré en volts, I_{TRMC} , est liée à la différence de puissance micro-onde relative réfléchie $\Delta P_r(t)/P_i$ donc aux nombre d'électrons libres excédentaires d'après les équations (18) et (32) :

$$I_{TRMC}(t) = \Delta V(t) = c \cdot V_i \cdot \left(\frac{\Delta P_r(t)}{P_i} \right) = c \cdot V_i \cdot A \cdot e \cdot \mu_e \cdot \Delta n_e(t) \quad (33)$$

2. Présentation d'un signal

La **Fig. 17** présente le signal TRMC du TiO₂ P25 enregistré en excitant à 355 nm. L'intensité du signal est représentée en fonction du temps. Un signal est caractérisé d'abord par une montée rapide de l'intensité débutant autour de l'instant $t = 0$, dû à la création de porteurs de charge par l'excitation laser. Le temps de montée du signal est proche de 10 ns, approximativement la durée de l'impulsion laser. La montée du signal est suivie d'un déclin dû à la relaxation des paires électrons-trous. On peut en général distinguer deux phases de déclin : une rapide et de courte durée (environ 40 ns) qui est généralement attribuée aux recombinaisons directes du second ordre, et l'autre, plus longue, attribuée aux relaxations des porteurs de charge par piégeage. Comme ces deux processus de déclin ont lieu sur des durées très différentes, il n'est pas commode de les visualiser simultanément sur un signal. C'est pourquoi les signaux TRMC peuvent être représentés avec une double échelle logarithmique, permettant de distinguer sur un même signal les différentes phases de déclin (**Fig. 17b**).

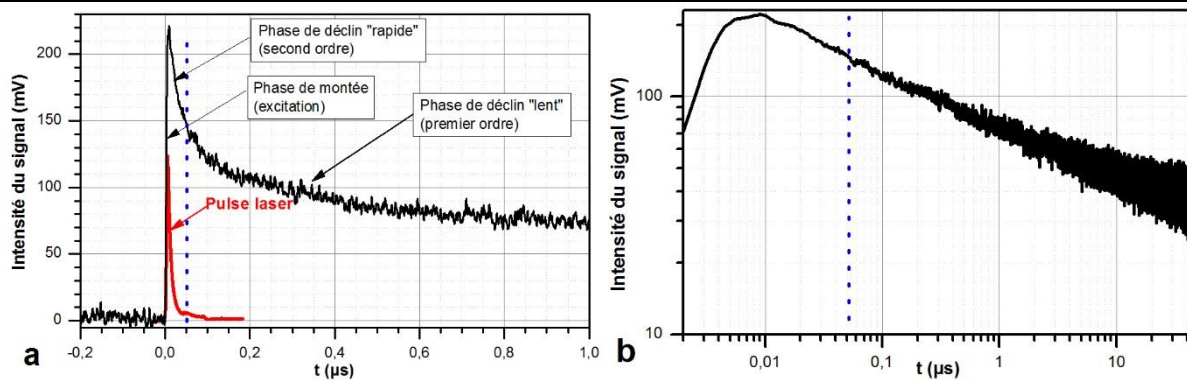


Fig. 17 Signal TRMC du TiO₂ commercial P25. (a) En échelle normale, l'allure du pulse laser est représenté en rouge. (b) En double échelle logarithmique, permettant de visualiser le signal dans son ensemble.

3. Analyse du signal

D'une manière générale, l'intensité du signal est reliée à $\Delta n_e(t)$. Cependant, la configuration expérimentale actuelle ne nous permet pas de mesurer le facteur de sensibilité A , donc ne nous donne pas accès à $\Delta n_e(t)$. Les intensités des signaux TRMC de deux échantillons différents ne pourront donc pas être comparées en général. Elles seront comparables uniquement dans le cas où les échantillons étudiés sont très similaires en termes de phase cristalline, de microstructure, *etc.*, pour lesquels on peut supposer que le facteur A sera identique dans les mêmes conditions expérimentales.

Certains processus de la dynamique des porteurs de charge se produisent à des échelles de temps inférieures à la nanoseconde, donc à la fin d'un pulse laser, un certain nombre de porteurs de charge créés se sont déjà recombinaés. Ainsi le maximum du signal TRMC, I_{max} ne correspond pas au nombre de photons absorbés par l'échantillon. Suivant la voie

de recombinaison dominante (du premier ou second ordre), I_{max} peut être proportionnelle ou non au nombre de photons absorbés, donc à la densité d'énergie d'excitation E [45].

L'évolution du signal est liée à la dynamique des électrons libres dans le semi-conducteur (création puis relaxation). Plus un signal TRMC a une grande durée de vie, plus *a priori* les porteurs de charge générés dans le matériau ont une grande durée de vie. La durée de vie du signal TRMC pourra ainsi être comparée à l'efficacité du matériau pour la photocatalyse.

Pour quantifier la durée de vie du signal et le processus de déclin du signal, on peut s'intéresser à la valeur de l'intensité du signal 40 ns après avoir atteint son maximum, I_{40ns} , et à sa valeur au bout de 4 μs , $I_{4\mu s}$. On pourra ainsi analyser les rapports I_{40ns}/I_{max} et $I_{4\mu s}/I_{40ns}$. Le premier rapport est relié au déclin des électrons aux temps courts, plutôt en suivant des processus du second ordre. Le second rapport marque le déclin après ces processus du second ordre sur une plus grande durée, et sera plutôt relié au déclin suivant des processus du premier ordre. Le rapport $I_{4\mu s}/I_{max} = I_{40ns}/I_{max} \times I_{4\mu s}/I_{40ns}$ sera donc un paramètre traduisant de la durée de vie des porteurs de charge dans le matériau, alors que les rapports I_{40ns}/I_{max} et $I_{4\mu s}/I_{40ns}$ tiennent compte des déclins rapides et des déclins lents.

Des ajustements des signaux TRMC sont souvent réalisés, soit par des lois bi-exponentielles, soit par des lois allométriques [48],[49] [50] [51]. Les premières sont de la forme $A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$ et les secondes de la forme $A \cdot t^{-\gamma}$. L'ajustement est parfois réalisé sur une partie du signal (après 200 ns par exemple). Les constantes de temps τ_1 et τ_2 de l'ajustement bi-exponentielle sont généralement attribuées aux processus de déclin aux temps courts et aux temps longs respectivement. Lorsque le signal peut être ajusté par une loi exponentielle simple ou allométrique, le déclin est alors considéré comme se déroulant suivant un seul processus.

La **Fig. 18** montre le signal TRMC du P25 étudié avec les ajustements suivant des lois bi-exponentielles ou allométriques. La loi d'ajustement bi-exponentielle donne des valeurs de τ_1 et τ_2 de 250 ns et 7,25 μs respectivement avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,882$. L'ajustement allométrique donne une valeur de γ de 0,189 avec $R^2 = 0,886$. En ajustant le déclin à partir de sa valeur à 200 ns, on obtient $\tau_1 = 887$ ns, $\tau_2 = 10,91$ μs et $\gamma = 0,179$ avec des coefficients de corrélation égaux respectivement à 0,855 et 0,852.

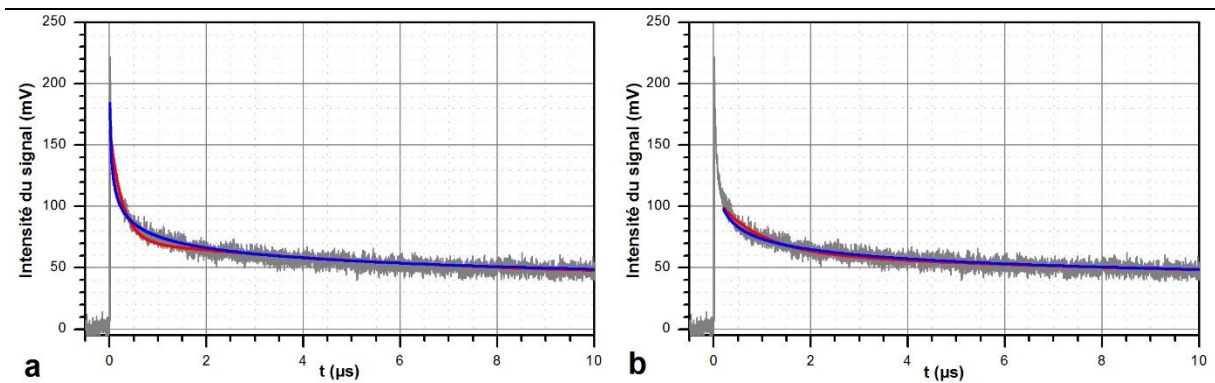


Fig. 18 Signal TRMC du P25 et courbes d'ajustement bi-exponentielles (en rouge) et allométriques (en bleu). **(a)** ajustement sur l'ensemble du déclin et **(b)** ajustement sur une partie du déclin (à partir de $t = 200$ ns).

On peut ainsi voir que les deux forment d'ajustement donnent ici des résultats à peu près similaires, dont la validité semble relative. Le bruit du signal a tendance à réduire la précision des ajustements, mais cela montre également que l'ajustement ne donne pas systématiquement de résultat satisfaisant. De plus, ces lois d'ajustement n'ont pas vraiment de sens physique puisqu'elles ne correspondent pas aux solutions des équations de la dynamique des porteurs de charge.

IV. Tests des signaux TRMC dans la cellule

1. Position du problème

Les tests ont été effectués dans la cellule ouverte, et ont pour but d'étudier la reproductibilité et la fiabilité des signaux TRMC enregistrés dans cette configuration expérimentale. On essaiera d'établir des valeurs d'incertitudes pour les principaux paramètres d'un signal TRMC. Pour cela, une étude préalable du bruit électronique dans la cellule sera réalisée. Nous chercherons ensuite à établir les conditions opératoires optimales d'enregistrements des signaux. À ces fins, l'étude consiste à étudier la reproductibilité des signaux TRMC sur un composé (le plus souvent le P25), sur un même extrait, ou en changeant d'extrait entre chaque mesure. L'influence de la quantité de poudre déposée et de la fréquence micro-onde sera aussi analysée. Enfin, la comparaison des signaux sur la plaque de quartz et dans la cellule sera réalisée par l'intermédiaire de l'étude de la série des TiO_2 PC10, PC50, PC100 et PC500.

On se basera sur les paramètres importants d'un signal TRMC pour l'étude : I_{max} , $I_{40\text{ns}}$, $I_{4\mu\text{s}}$, ainsi que les rapports $I_{40\text{ns}}/I_{\text{max}}$, $I_{4\mu\text{s}}/I_{\text{max}}$.

Compte tenu du faible nombre de mesures pour chaque paramètre (10 environ), on se basera sur une loi de distribution de Student pour établir les incertitudes de mesures et on prendra un niveau de confiance de 95%. Le bruit électronique, source d'incertitude systématique sera également pris en compte. Un tableau résumant l'ensemble des résultats statistiques de cette étude est présenté à la fin de cette partie (**Table 3**).

2. Étude du bruit électronique

i. Expérience

Il est important de quantifier le bruit électronique, supposé uniquement dépendant du montage expérimental, pour obtenir l'incertitude de mesure associée à l'échantillon lui-même. Les signaux TRMC étant enregistrés sur une moyenne de N acquisitions et en faisant la différence entre le signal réponse de l'échantillon avec et sans excitation. Pour reproduire ces conditions, la différence entre deux signaux sans excitation a été enregistrée. Les signaux ont été enregistrés pour $N = 1, 5, 10, 50, 100, 200$ et 500 .

Pour quantifier le bruit, on utilise usuellement la moyenne quadratique. Un signal étant enregistré sur 50 μ s, à raison d'un point tous les 0,5 ns, soit 10^5 points. La valeur du bruit, b , est donc obtenue à partir de la moyenne quadratique sur ces 10^5 points :

$$b = \sqrt{\frac{1}{10^5} \sum_i S_i^2} \quad (34)$$

où S_i est la valeur prise par le $i^{\text{ème}}$ point de mesure du signal.

ii. Résultats

Le bruit du signal pour $N = 1, 50$ et 500 est présenté **Fig. 19a**. Le résultat montre clairement une diminution du bruit avec N . Lorsque N est bas (de 1 à 50 points), l'expérience a été répétée 5 fois. La valeur du bruit b pour chacune de ces expériences est donnée **Fig. 19b**. Elle montre que plus N diminue, plus la valeur du bruit est élevée et plus la disparité est grande d'une expérience à l'autre. La valeur du bruit reste pratiquement constante pour une valeur de N égale à 50 et on pourra considérer que c'est aussi le cas au-delà de cette valeur. La valeur moyenne de ces 5 mesures est prise ensuite comme valeur de b pour la suite de l'étude. La valeur du bruit en fonction de N est présentée **Fig. 19c**. Un ajustement sous-linéaire de la courbe est obtenu avec un coefficient de corrélation r^2 supérieur à 0,999. L'équation obtenue est la suivante :

$$b = \frac{43,19}{\sqrt{N}} \quad (35)$$

où b est exprimé en mV. Nous obtenons donc une valeur précise de b en fonction de N , et donc nous connaissons maintenant la valeur de l'incertitude due au bruit, prise généralement égale à deux fois la valeur de b .

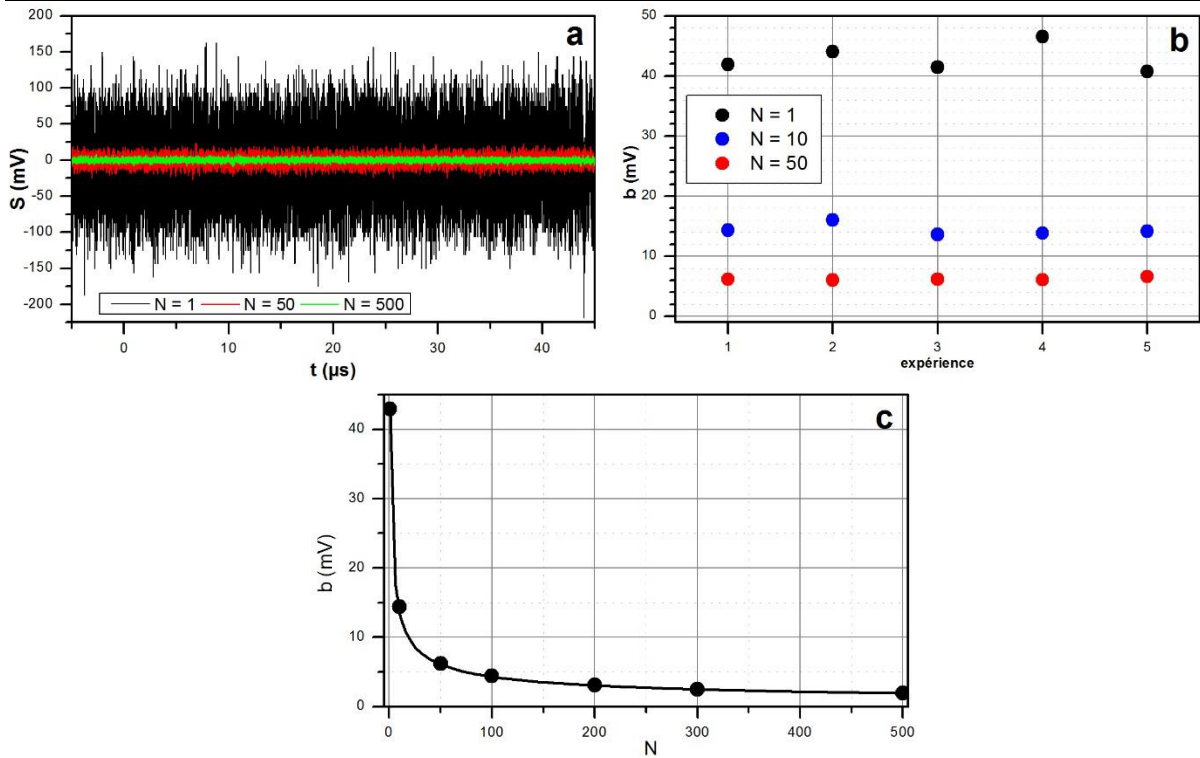


Fig. 19. **(a)** Bruit du signal enregistré pour $N = 1, 50$ et 500 . **(b)** Valeur du bruit sur différentes expériences pour $N = 1, 10, 50$. **(c)** Valeur du bruit en fonction de N (points) avec la courbe de regression obtenue (trait).

Pour la suite de l'étude, tous les signaux ont été enregistrés pour $N = 200$, la valeur du bruit sera donc d'environ 3 mV.

3. Reproductibilité sur un même extrait d'échantillon

Un échantillon de P25 est placé dans la cellule, et plusieurs signaux TRMC consécutifs sont enregistrés dans les mêmes conditions. Les résultats (**Fig. 20** et **Fig. 21**) montrent clairement la reproductibilité du signal. L'étude statistique sur les signaux donne des incertitudes allant d'environ 5,5 à 9,9 mV pour les paramètres I_{max} , I_{40ns} et $I_{4\mu s}$ (voir **Table 1**). Cette valeur est très proche de l'incertitude due au bruit (environ 6 mV). Cela montre que, pour un même extrait d'échantillon, l'incertitude du signal est seulement due au bruit électronique, et donc plus le signal sera intense, plus l'incertitude relative du signal sera faible. Pour un signal d'amplitude supérieure à 100 mV, l'incertitude relative sera donc bien inférieure à 10 % et on pourra considérer que l'amplitude du signal est déterminée avec une bonne précision. Pour des valeurs plus faibles, la précision de la mesure sera moins bonne, ce qui explique la valeur des incertitudes relatives un peu plus élevées obtenues pour $I_{4\mu s}$ et $I_{4\mu s}/I_{40ns}$.

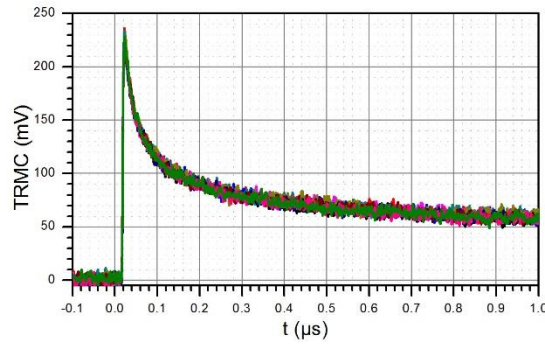


Fig. 20 Superposition des signaux TRMC obtenus consécutivement pour un échantillon de P25

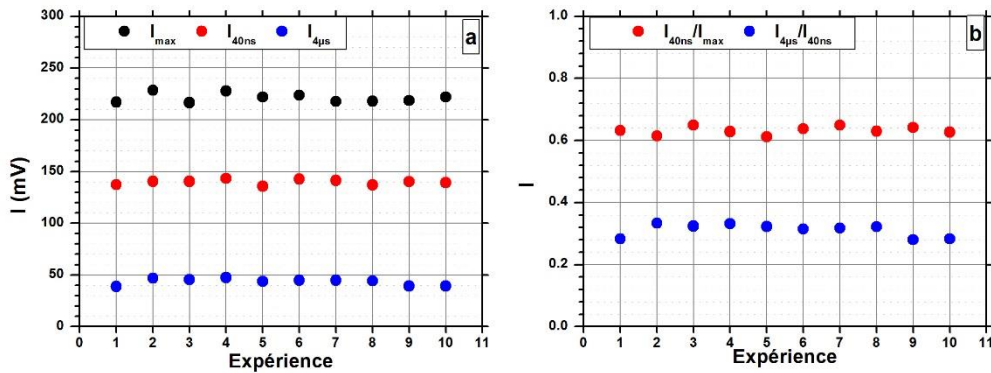


Fig. 21 Valeurs des intensités I_{max} , I_{40ns} et $I_{4\mu s}$ (a) et des rapports d'intensité I_{40ns}/I_{max} et $I_{4\mu s}/I_{40ns}$ (b) obtenues sur plusieurs signaux TRMC d'un même échantillon de P25.

4. Reproductibilité en fonction de la quantité de poudre

À partir d'un même extrait de P25, une certaine quantité de poudre est rajoutée, retirée ou simplement tassée dans le porte échantillon et un signal TRMC est enregistré. Les courbes obtenues (**Fig. 22a**) présentent une grande variabilité de I_{max} entre chaque expérience. Cela montre qu'il est important de contrôler la quantité de poudre et la façon de la répartir dans le porte-échantillon. Cela est probablement lié à la valeur du facteur de sensibilité A avec l'épaisseur d'échantillon. Cependant les rapports I_{40ns}/I_{max} et $I_{4\mu s}/I_{40ns}$ (**Fig. 22b** et **Table 3**) sont beaucoup plus réguliers. Cela indique que les déclins des signaux restent reproductibles, seules leurs intensités changent.

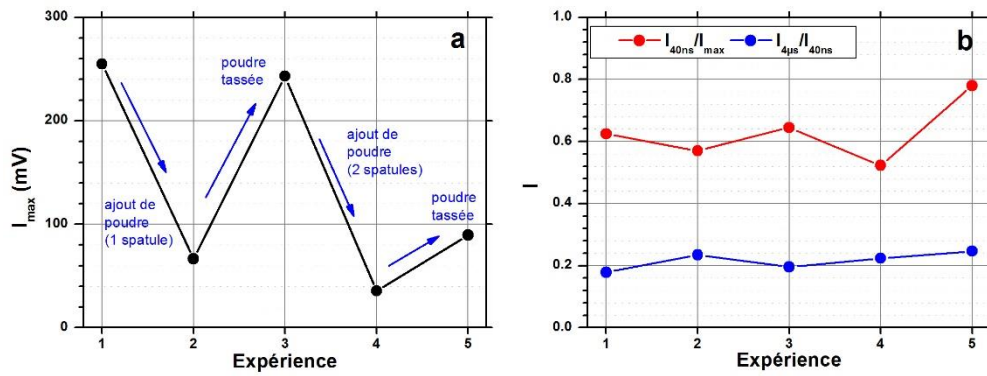


Fig. 22. **(a)** Évolution de I_{max} après ajout ou retrait de poudre sur l'échantillon et **(b)** rapports I_{40ns}/I_{max} et I_{4us}/I_{40ns} correspondants.

5. Influence de la fréquence micro-onde

i. Expérience

Le travail est d'abord effectué sur un échantillon de P25. Le signal TRMC d'un même extrait est enregistré à différentes fréquences micro-ondes. Cette opération est répétée deux fois avec deux extraits différents dans la cellule ouverte puis, avec le même second extrait, la cellule est fermée hermétiquement et l'opération est réitérée. La série des TiO_2 commerciaux de Cristal Global (PC10, PC50, PC100, PC500) est ensuite étudiée, en cellule ouverte seulement.

ii. évaluation de la fréquence

La diode GUNN utilisée pour générer les micro-ondes ne permet pas de connaître de manière absolue leur fréquence. Cependant le réglage de la fréquence micro-onde se fait manuellement en tournant une visse dont la position peut être repérée un angle θ sur le cadran (voir Fig. 23). À un angle θ correspond donc une fréquence micro-onde. On représentera donc les résultats en fonction de θ , ce qui nous permettra d'évaluer l'influence de la fréquence micro-onde sur le signal TRMC. L'expérience montre que les variations sont possibles pour θ variant de -90° (vis serrée au maximum) jusqu'à 360° . Au-delà, le réglage semble se faire dans le vide et aucune variation n'est observée sur le signal TRMC.

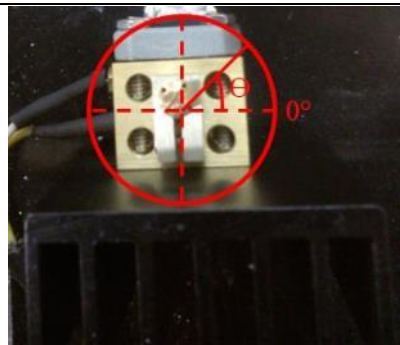


Fig. 23 Vue de dessus de la diode GUNN et repérage de la position de la vis de réglage de la fréquence micro-onde. Ici la visse est positionnée à -90° .

iii. Résultats

Le maximum du signal TRMC du P25 en fonction de θ (**Fig. 24a**) montre une bonne reproductibilité du signal sur les deux extraits différents de P25 en cellule ouverte et le signal semble peu influencé par la fréquence micro-onde. En revanche, une fois la cellule fermée, le signal devient fortement dépendant de la fréquence micro-onde, I_{max} variant de -100 mV à 400 mV environ dans l'intervalle d'étude. Bien que le domaine de fréquences qui nous est accessible semble insuffisant, ce résultat suggère une évolution sinusoïdale du maximum du signal avec la fréquence micro-onde.

Les rapports I_{40ns}/I_{max} et $I_{4\mu s}/I_{40ns}$ pour le P25 présentés **Fig. 24b** montrent une très faible variation du déclin de l'échantillon en fonction de la fréquence micro-onde et de l'échantillon. Ce résultat confirme que dans la cellule, le déclin d'un signal TRMC d'un échantillon ne semble pas affecté par la configuration expérimentale, ce qui permet d'envisager une étude qualitative des signaux TRMC avec la cellule.

Dans le cas de la série des PC, le maximum du signal TRMC ne semble pas trop affecté par la fréquence micro-ondes (**Fig. 25a**), excepté dans le cas du PC10, pour lequel on observe de grandes variations et une inversion du signe de I_{max} . Le rapport I_{40ns}/I_{max} (**Fig. 25b**) varie lui très peu. Le PC10 présente quelques points très dispersés pour les rapports $I_{40\mu s}/I_{40ns}$ (**Fig. 25c**), mais pour des fréquences où le signal est presque nul donc peu précis. Dans les autres cas, les rapports sont stables et varient peu en fonction de la fréquence. Cela confirme que, pour des signaux suffisamment intenses, le déclin d'un signal est bien défini.

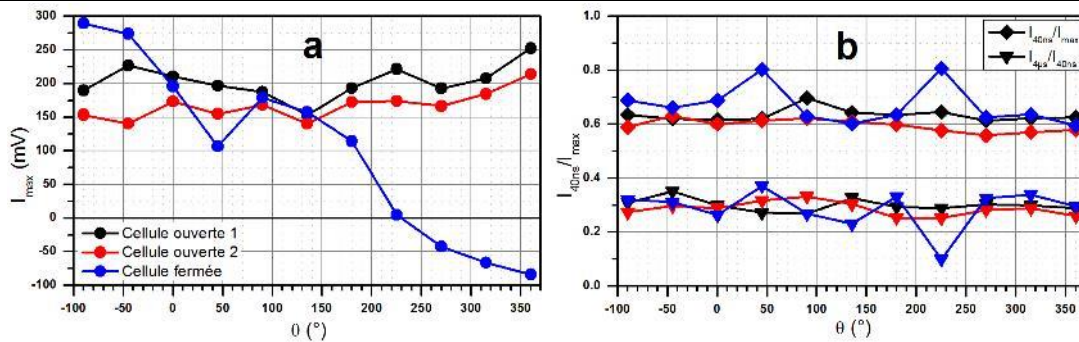


Fig. 24. Évolutions de I_{max} (cercles), I_{40ns}/I_{max} (losanges) et $I_{4\mu s}/I_{40ns}$ (triangles) en fonction de la fréquence micro-onde pour un échantillon de P25, lorsque la cellule est ouverte (noir et rouge) et lorsque celle-ci est fermée (bleu).

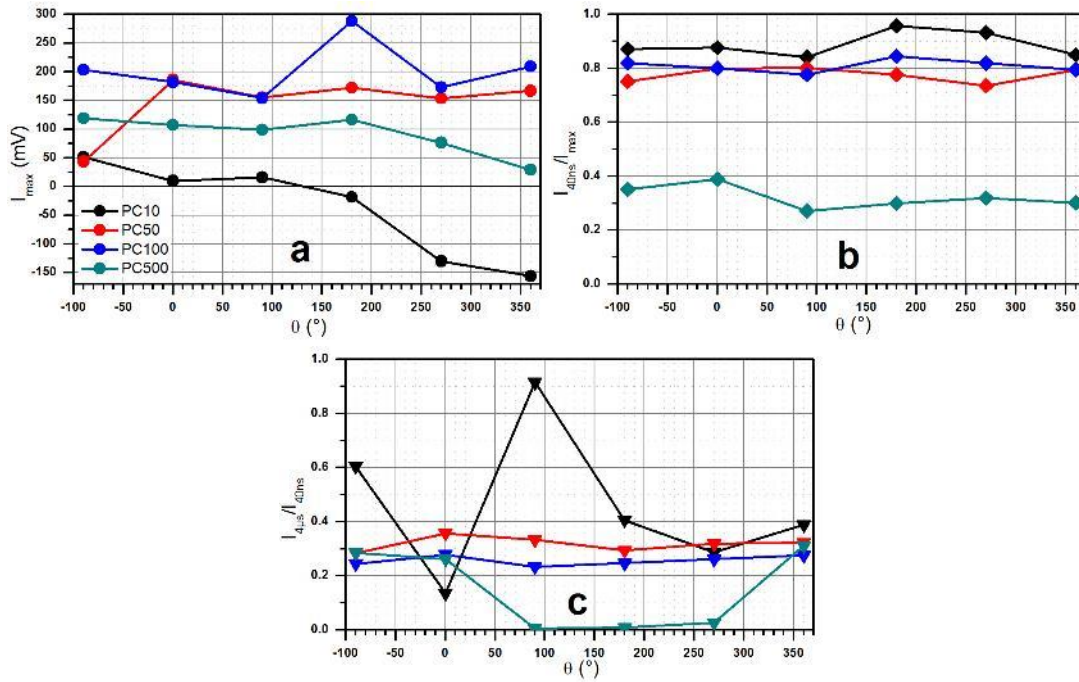


Fig. 25 Évolutions de I_{max} (cercles), I_{40ns}/I_{max} (losanges) et $I_{4μs}/I_{40ns}$ (triangles) en fonction de la fréquence micro-onde pour des échantillons de PC10 (noir), PC50 (rouge), PC100 (bleu) et PC500 (vert).

6. Reproductibilité des signaux sur plusieurs échantillons

Des extraits d'échantillons de P25 sont étudiés consécutivement en TRMC, en veillant à ce que chaque extrait soit préparé de la même manière (même quantité de poudre et même répartition dans le porte échantillon). La même expérience a été réalisée sur deux ou trois échantillons de PC10, PC50, PC100, PC500, cette fois à plusieurs fréquences micro-ondes.

Les résultats obtenus pour le P25 sont présentés **Fig. 26** et **Fig. 27**. Ils montrent une plus grande disparité des valeurs de I_{max} (de 180 à 240 mV), et l'incertitude déterminée sur I_{max} est d'environ 50 mV, soit 25% en incertitude relative (**Table 1**). En revanche, les rapports I_{40ns}/I_{max} et $I_{4μs}/I_{40ns}$ sont beaucoup moins dispersés et se rapprochent du cas où un seul extrait a été étudié.

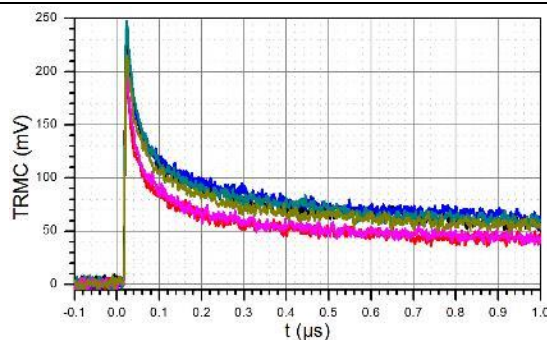


Fig. 26 Superpositions des signaux TRMC pour des extraits différents d'un échantillon de P25

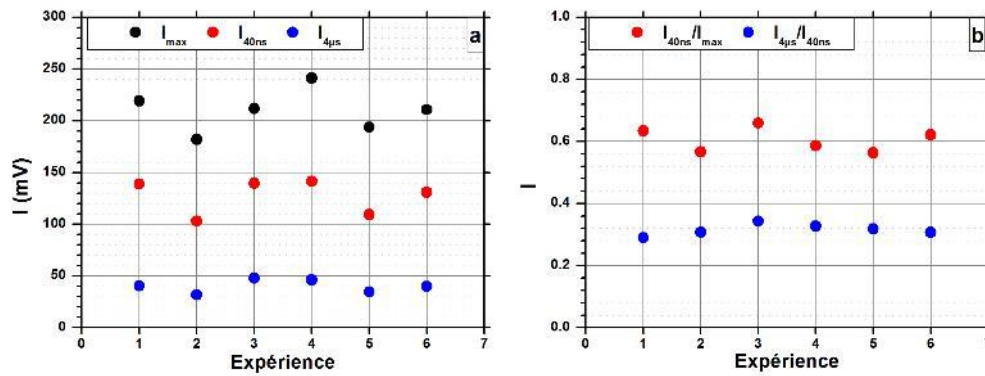


Fig. 27 Valeurs des intensités I_{max} , I_{40ns} et $I_{4\mu s}$ (a) et des rapports d'intensité I_{40ns}/I_{max} et $I_{4\mu s}/I_{max}$ (b) obtenues sur plusieurs signaux TRMC de plusieurs extraits de P25.

L'étude sur la série des PC montre des différences dans la reproductibilité des signaux (Fig. 28). En effet, si les signaux du PC100 et PC500 sont reproductibles, ceux du PC10 et du PC50 montrent beaucoup de différences d'un échantillon à l'autre. À une fréquence micro-onde donnée, le signal du PC10 peut être positif et de faible amplitude ou au contraire intense et négatif. Cela suggère une forte dépendance de la manière dont la poudre est placée dans le porte-échantillon (quantité et répartition de la poudre). Cela peut soit provenir de la configuration expérimentale, soit être spécifique à certains échantillons, dont le PC10, du fait d'une microstructure particulière ou d'une certaine inhomogénéité. Cependant, si les différences provenaient du montage expérimental, la bonne reproductibilité observée sur les autres échantillons (notamment sur les nombreux extraits de P25) serait dû au hasard, ce qui semble peu probable. De plus, la même disparité sur les signaux de PC10 a déjà été observée en utilisant la plaque de verre comme support. Cela laisse penser que le problème est spécifique à l'échantillon de PC10. Ainsi, on pourra considérer que l'enregistrement d'un signal TRMC en utilisant la cellule donne généralement une valeur approximative de I_{max} pour un échantillon donné, à condition de vérifier la relative reproductibilité des signaux.

Pour mieux visualiser la reproductibilité des déclins, les signaux TRMC normalisés des échantillons sont présentés

Fig. 29. Il est à noter qu'un signal du PC10 et un signal du PC50 n'ont pas été représentés car ils étaient trop faibles et trop bruités. Dans le cas où le signal est négatif, l'opposé de celui-ci est pris pour la normalisation. Excepté pour le cas d'un signal du PC10, toutes les courbes semblent se superposer et montrent que le déclin du signal n'est pas affecté et est bien caractéristique d'un composé donné.

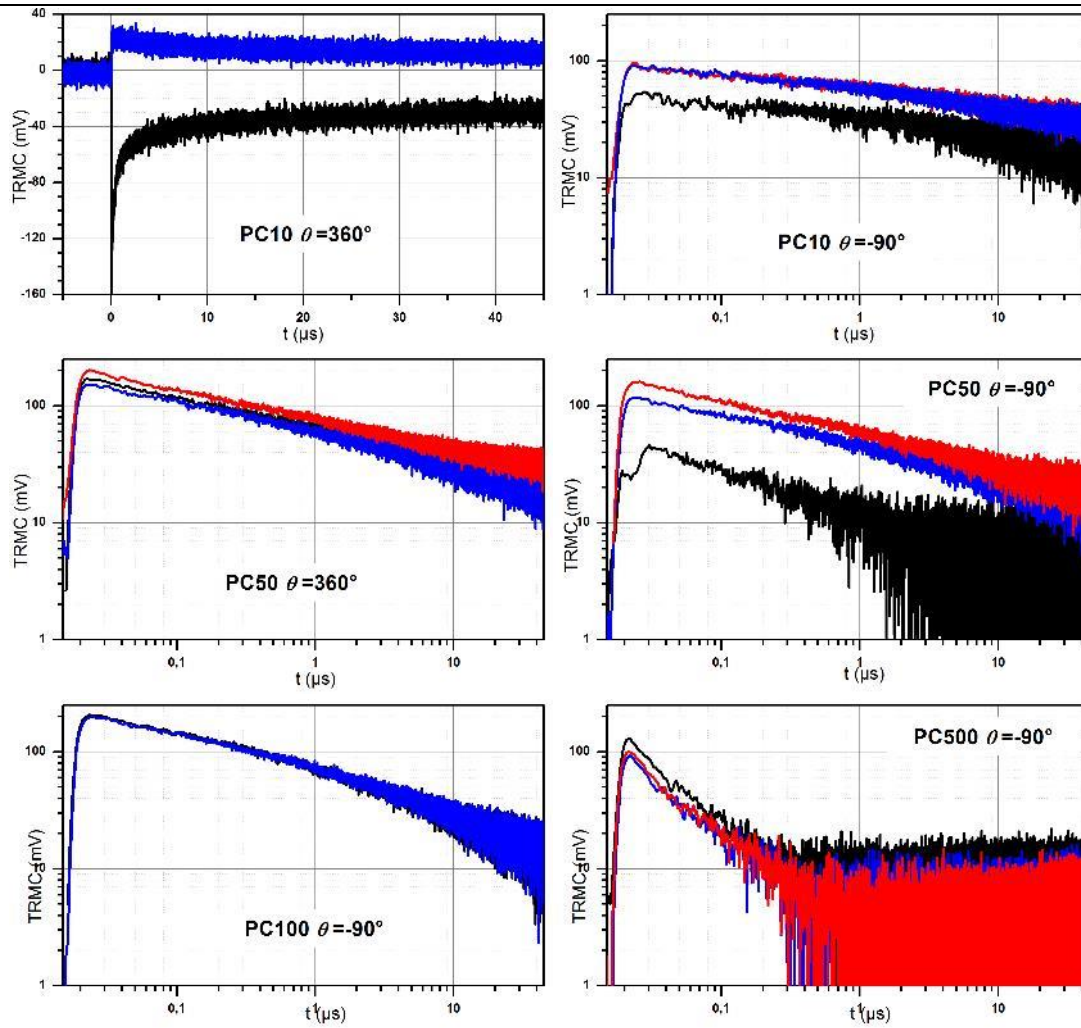


Fig. 28 Reproductibilité des signaux TRMC dans la cellule, pour des échantillons de PC10, PC50, PC100, et PC500 pour deux fréquences micro-ondes différentes.

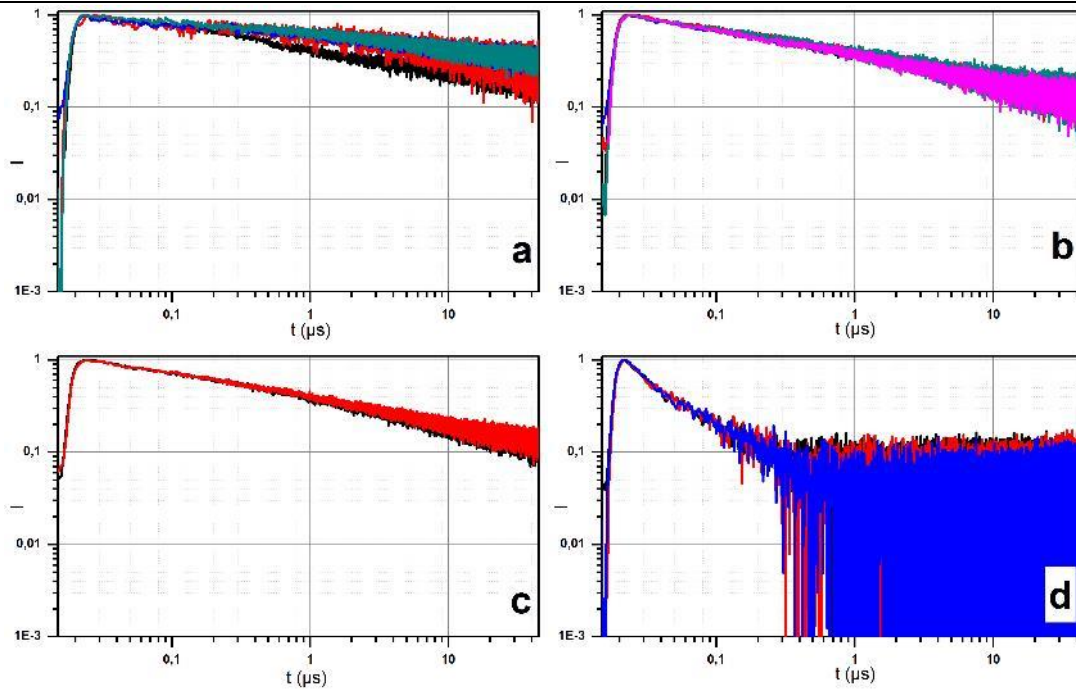


Fig. 29 Signaux TRMC normalisés d'échantillons de **(a)** PC10, **(b)** PC50, **(c)** PC100 et **(d)** PC500 enregistrés dans la cellule à divers valeurs de la fréquence micro-onde.

7. Comparaison des signaux TRMC sur plaque de verre et dans la cellule

Afin de comparer les signaux TRMC réalisés avec des échantillons positionnés sur la plaque de verre et dans la cellule, une étude a été réalisée sur des échantillons de P25, PC10, PC50, PC100, PC500 alternativement sur la plaque et dans la cellule. Les manipulations ont toutes été réalisées à la même fréquence micro-onde et ont été refaites plusieurs fois. Les résultats présentés sont ici une moyenne des signaux suffisamment reproductibles obtenus sur cette série.

Les signaux des échantillons normalisés sur plaque de verre et dans la cellule sont donnés **Fig. 30**. Ces résultats montrent, d'une part, un rapport signal sur bruit plus faible pour les signaux enregistrés dans la cellule et, d'autre part, une bonne reproductibilité entre les déclin des signaux enregistrés sur la plaque ou dans la cellule. On note toutefois une légère différence dans le cas du P25, mais qui peut s'expliquer par le bruit important du signal enregistré sur la plaque. Cela montre que le déclin d'un signal TRMC ne dépend pas du support utilisé.

La **Fig. 31** présente les signaux TRMC de l'ensemble des composés étudiés en plaçant les échantillons sur la plaque de verre **(a)** ou dans la cellule **(b)**. L'étude des signaux normalisés a montré que le déclin relatif des signaux est similaire dans les deux cas. En revanche l'ordre relatif des amplitudes n'est pas le même. Cela s'explique par le fait que chaque composé n'a probablement pas la même sensibilité vis-à-vis des micro-ondes et le passage de la plaque à la cellule modifie le facteur de sensibilité A différemment pour chaque échantillon, ce qui rend la comparaison des valeurs de I_{max} entre les composés difficile sans la connaissance du facteur A .

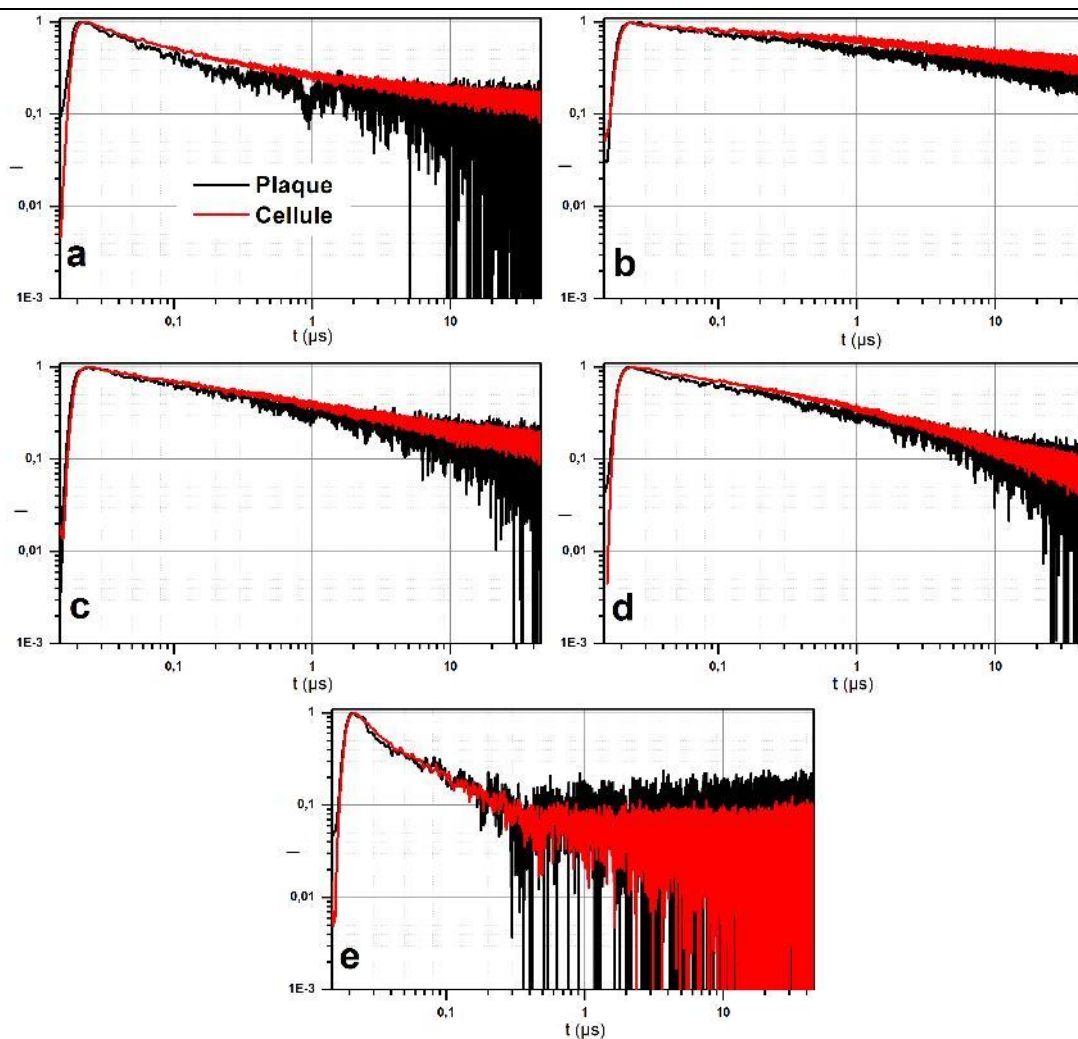


Fig. 30 Signaux TRMC normalisés d'échantillons de **(a)** P25, **(b)** PC10, **(c)** PC50, **(d)** PC100, **(e)** PC500 enregistrés en déposant les échantillons sur la plaque de borosilicate (**noir**) ou dans la cellule (**rouge**).

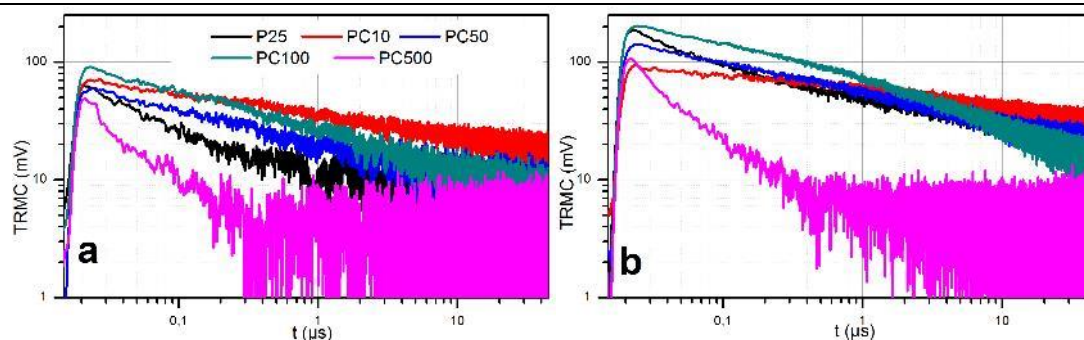


Fig. 31 Signaux TRMC de la série complète de dioxydes de titane enregistrés en plaçant l'échantillon **(a)** sur la plaque en borosilicate et **(b)** dans la cellule ; **noir** : P25, **rouge** : PC10, **bleu** : PC50, **cyan** : PC100 et **magenta** : PC500.

8. Bilan

La précision des signaux TRMC dépend du rapport signal sur bruit. Dans les conditions usuelles d'expérience, le bruit électronique est une source d'incertitude

d'environ 5 à 6 mV sur le signal. Les signaux devront être suffisamment intenses (100 mV d'amplitude au minimum) pour s'affranchir du bruit électronique.

Les résultats obtenus montrent que la cinétique de déclin des signaux est en général une caractéristique des composés étudiés et ne dépend pas de la configuration expérimentale, notamment du choix du support ou de la fréquence micro-onde. L'étude et la comparaison des déclin des signaux TRMC a donc un sens, puisqu'ils sont directement reliés à la durée de vie des porteurs de charge. En revanche, le montage TRMC actuel avec la cellule comme support ne semble pas permettre de déterminer précisément la valeur de I_{max} , semble-t-il en raison d'un comportement différent vis-à-vis de la fréquence micro-onde d'un échantillon à l'autre. Pour l'obtenir précisément il faudrait pouvoir contrôler de manière très précise et quantitative le dépôt d'échantillon dans son support, ce qui est difficile avec des échantillons pulvérulents et/ou mesurer la valeur du facteur de sensibilité A associé à chaque mesure de signal TRMC, ce qui est impossible avec le montage expérimental actuel.

Expérience		I _{max} (mV)	I _{40ns} (mV)	I _{4μs} (mV)	I _{40ns} /I _{max}	I _{4μs} /I _{40ns}	
Reproductibilité sur 1 extrait d'échantillon de P25	Moyenne	221	139	44	0,632	0,311	
	Ecart-type	4	2	3	0,013	0,021	
	Incertitude	10	5	7	0,03	0,05	
	Incertitude relative	4%	4%	16%	4%	15%	
Quantité de poudre	Moyenne	138	88	18	0,628	0,216	
	Ecart-type	103	66	12	0,097	0,028	
Fréquence micro- onde	P25 cellule ouverte 1	Moyenne	203	129	39	0,635	0,300
		Ecart-type	26	15	5	0,024	0,023
	P25 cellule ouverte 2	Moyenne				0,596	0,287
		Ecart-type				0,023	0,026
	P25 cellule fermée	Moyenne				0,671	0,287
		Ecart-type				0,073	0,074
	PC10	Moyenne				0,786	0,648
		Ecart-type				0,117	0,238
	PC50	Moyenne				0,768	0,318
		Ecart-type				0,021	0,025
	PC100	Moyenne				0,815	0,306
		Ecart-type				0,007	0,016
	PC500	Moyenne				0,322	0,171
		Ecart-type				0,008	0,101

Expérience		I_{\max} (mV)	$I_{40\text{ns}}$ (mV)	$I_{4\mu\text{s}}$ (mV)	$I_{40\text{ns}}/I_{\max}$	$I_{4\mu\text{s}}/I_{40\text{ns}}$
Reproductibilité sur plusieurs extraits d'un échantillon de P25	Moyenne	210	127	40	0,605	0,316
	Ecart-type	21	17	6	0,039	0,019
	Incertitude	50	41	16	0,096	0,046
	Incertitude relative	24%	33%	39%	16%	14%

Table 3. Statistiques des résultats TRMC obtenus pour chacune des études réalisées.

V. Conclusion du Chapitre II

Nous avons présenté dans ce chapitre les principes et la mise en place expérimentale de la TRMC. Cette méthode basée sur la réflexion micro-onde d'un échantillon excité donne des informations en temps réel sur la décroissance des porteurs de charge photo-générés.

La TRMC présente les avantages d'être une méthode sans contact pour mesurer la photoconductivité, ce qui évite des perturbations dues aux électrodes. Elle est relativement sensible et simple à mettre en place. Elle permet l'observation directe et en temps réel des porteurs de charge libres (en particulier des électrons dans le cas du TiO_2) contrairement aux méthodes pompe-sonde qui sondent les espèces transitoirement excités, à des temps donnés. De plus, l'usage de fréquences micro-ondes (de longueur d'onde centimétrique) sur des objets généralement de tailles nanométriques évite les problèmes de diffusion des ondes au sein de l'échantillon. Cependant cette méthode est limitée dans la résolution temporelle et ne permet pas l'observation de phénomène à des échelles de temps inférieures à la nanoseconde. De plus cette méthode reste qualitative quant au nombre de porteurs de charge libres dans l'échantillon.

La configuration actuelle du montage TRMC avec la cellule développée spécifiquement comme support permet d'obtenir des signaux TRMC relativement intenses et peu bruités. Si la valeur absolue de l'intensité absolue du signal TRMC reste relativement mal définie pour un échantillon de TiO_2 , en revanche les déclins des signaux sont reproductibles pour un échantillon donné, ce qui garantit la fiabilité de la méthode pour l'étude de la dynamique des porteurs de charge.

Le prochain chapitre établira « l'état de l'art » sur les études TRMC ayant été réalisées sur du TiO_2 .

Chapitre III

ETUDE DE TiO₂ PAR TRMC : REVUE DES TRAVAUX

Ce chapitre présentera les travaux réalisés par TRMC sur le TiO₂. L'étude de la dynamique des porteurs de charge dans le TiO₂ est motivée principalement pour deux applications : la photocatalyse et les cellules photovoltaïques. Pour les applications photocatalytiques, les principales études portent soit sur la synthèse et la caractérisation de TiO₂, soit sur la modification des matériaux, souvent par des nanoparticules métalliques afin d'améliorer l'efficacité et de le rendre actif sous lumière solaire. Dans le cadre de la conception de cellules photovoltaïques, le TiO₂ est modifié par des composés sensibles à la lumière solaire. La TRMC permet alors d'observer l'injection d'électrons depuis le composé excité vers le TiO₂. Les principales études consistent alors à étudier le rendement de séparation et d'injection de charges à relier directement avec le rendement de production d'électricité.

Sommaire du Chapitre III

I. Historique de la TRMC	68
II. Étude de TiO₂ purs.....	68
1. Comparaison des structures	68
2. Influence de paramètres extérieurs sur les signaux	77
3. Influence de l'imprégnation par des composés donneurs ou accepteurs.....	82
4. Synthèse	83
III. Études de TiO₂ modifiés.....	85
1. Dopage.....	85
2. Association de semi-conducteurs.....	87
3. Modification par des nanoparticules métalliques	91
4. Synthèse	99
IV. TiO₂ dans les cellules solaires à pigment photosensibles	100
1. Sensibilisation par un colorant à base de ruthénium.....	100
2. Sensibilisation du TiO ₂ par des dérivés de porphyrine	106
3. Sensibilisation par des polymères	112
4. Utilisation des perovskites	114
5. Synthèse	116

V. Conclusion du Chapitre III	116
VI. Annexes.....	117
1. Spectres d'absorption et d'atténuation.....	117
2. Évaluation de la mobilité, du rendement de séparation de charge et du spectre d'action par TRMC	117
3. Paramètres associés au transfert de charge et longueur de diffusion.....	119

I. Historique de la TRMC

[52],[53] La notion de conductivité micro-onde est apparue dans les années 1940 [54], et la première utilisation de la conductivité micro-onde pour une étude résolue en temps a été réalisée par Biondi et Brown en 1949 [55]. La méthode s'est ensuite développée avec l'utilisation de sources d'excitations pulsées à la nanoseconde (radiolyse d'abord [43],[56], puis lasers [39]). L'application des mesures de conductivité micro-onde résolues en temps s'étant également diversifiées : études de gaz excités, de semi-conducteurs inorganiques solides, de phases liquides ou solides quelconques (comme la glace), de l'ADN, de polymères conjugués, *etc.* Parce qu'elle permet une étude relativement simple et rapide d'états transitoires dans les semi-conducteurs, la TRMC est aujourd'hui devenue une méthode d'analyse standard. Avec l'augmentation de l'intérêt de la photocatalyse et le développement des cellules solaires à pigments photosensibles, les premières études de TRMC sur du TiO₂ en lien avec la photocatalyse ont été réalisées au début des années 1990 par les équipes de Kunst et de Warman [57], [58], [59]. Les premières études de cellules solaires à pigment sensible par TRMC ont été réalisées à la fin de cette décennie par l'équipe de Salafski [60], [61].

II. Étude de TiO₂ purs

1. Comparaison des structures

Parmi les études de semi-conducteurs en lien avec la photocatalyse, une des premières a porté sur des TiO₂ de types anatase ou rutile en vue d'applications soit en tant que photocatalyseurs, soit en tant que pigments [57]. L'excitation des échantillons était faite par un laser pulsé à 266 nm, il a été observé que le signal TRMC d'un TiO₂ de type anatase a un déclin beaucoup plus lent que celui d'un TiO₂ de type rutile. Ce résultat s'explique par un effet de piégeage très rapide des trous dans l'anatase qui limite les recombinaisons et donc augmente la durée de vie des électrons. Des études plus récentes d'absorption transitoire vont dans le sens de ce résultat [20]. La grande durée de vie des porteurs de charge dans l'anatase expliquerait sa meilleure efficacité en photocatalyse. Le signal TRMC obtenu pour le P25 ne correspond pas à la somme des signaux des deux phases qui le composent, indiquant des interactions fortes entre celles-ci. Son signal est plus proche de celui de l'anatase en termes de durée de vie, expliquant en partie sa grande efficacité en photocatalyse. Les auteurs suggèrent que la capture des trous dans l'anatase favorise la durée de vie des électrons dans les deux phases du P25. Une étude similaire réalisée par Colbeau-Justin et *al.* [62] a montré les mêmes différences entre les deux phases cristallines : le signal TRMC du rutile a généralement une très courte durée de vie, de moins de 100 ns, celui de l'anatase est beaucoup plus long, pouvant s'étendre sur quelques millisecondes (Fig. 32). Xu *et al.* ont proposé pour expliquer la différence de durée de vie des signaux TRMC de mono-cristaux de rutile et d'anatase que le rutile serait plutôt un semi-conducteur à gap direct alors que l'anatase serait à gap indirect [63]. Dans cette

étude, les cristaux des deux phases présentent des états de surface similaires, et l'étude de l'oxydation du monoxyde de carbone CO par photocatalyse suivie par spectroscopie infrarouge montre que dans les deux cas, l'oxydation s'opère suivant le même mécanisme. Les auteurs en concluent que ce ne sont pas l'état de surface, la présence de sites actifs spécifiques ou encore la différence de gap qui explique la différence d'activité en photocatalyse entre le rutil et l'anatase, mais bel et bien la différence de propriétés opto-électroniques.

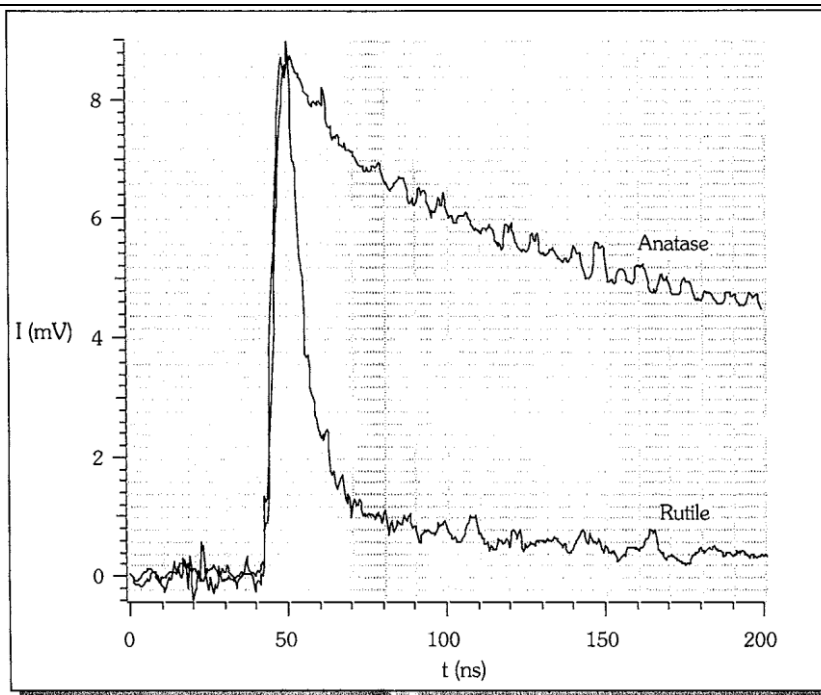


Fig. 32 Signaux TRMC normalisés aux temps courts de TiO₂ de phase rutil et anatase [62].

Une autre étude effectuée par Warman *et al.* a porté sur des échantillons excités par radiolyse pulsée (impulsions d'électrons de 3 MeV de 0,5 à 250 ns, d'énergies allant de 3×10^{-6} à 3 J)[58]. La première partie de cette étude a porté sur plusieurs TiO₂ commerciaux différents, dans le but d'évaluer la mobilité globale (ou apparente) des charges libres, $\Sigma\mu$, à partir de l'intensité du signal en fin de pulse (correspondant à I_{max}). La méthode pour évaluer la mobilité des charges libres par TRMC est décrite en annexe partie VI de ce chapitre. Cette étude a pu mettre en évidence la grande différence entre les anatases, dont la mobilité apparente est deux ordres de grandeurs supérieure à celle des rutil, traduisant une grande différence dans la structure de bande des deux phases. La mobilité des charges mesurée dans le P25 est à peu près 10 fois plus faible que dans les anatases, alors que celui-ci est composé à plus de 75% d'anatase. Ceci est attribué à la diffusion des charges générées de la phase anatase vers la phase rutil. La synthèse de TiO₂ de différentes tailles de particules en suivant une méthode de synthèse similaire à celle du P25 montre aussi une tendance à l'augmentation de la mobilité des charges avec la taille des particules. Cet effet a été attribué à l'établissement d'un équilibre de piégeage faible des charges en surface du matériau, qui diminuerait leur mobilité apparente. Les auteurs ont poursuivi leurs études sur des films lisses d'anatase ou de TiO₂ commerciaux nanoporeux (P25 et Solaronix), et en excitant avec un laser pulsé (7 ns, 308 nm) [42]. Les mesures de mobilités apparentes

donnent des valeurs proche de celles obtenues par effet Hall, ce qui suggère que le rendement quantique de formation d'électrons, η , est proche de 1, autrement dit que très peu de recombinaisons ou de piégeages n'ont lieu pendant l'excitation. *Dans la partie VI, des détails sont donnés sur la méthode d'évaluation du rendement de formations d'électrons.*

Dans une autre étude sur des TiO₂ commerciaux réalisée par Martin *et al.* [12], des ajustements mono-exponentiels des signaux TRMC ont été réalisés, donnant des informations sur la vitesse de transfert de charge inter-faciale (associée à la constante de l'exponentielle) et le temps de recombinaison (associé au signal relatif au bout de 100 ns). Une comparaison avec les résultats en photocatalyse sur la dégradation de composés organiques chlorés a été réalisée, donnant des informations sur le rendement quantique. À partir de ces analyses, une corrélation a pu être établie entre le rendement quantique et le produit de la durée de vie de recombinaison et la vitesse de transfert de charge interfaciale. Les auteurs en ont notamment déduit que l'efficacité relativement élevée du P25 en photocatalyse serait principalement due à la grande durée de vie de ses porteurs de charge, alors que des nanoparticules d'anatase (2-4 nm) synthétisées par une méthode sol-gel présentent une efficacité moindre en lien avec une vitesse de transfert de charge inférieure à celle du P25.

Les études précédentes comparent des échantillons de natures différentes (phase et mode de synthèse), rendant difficile d'établir un lien entre structure, propriétés électroniques et efficacité photocatalytique. D'autres études visent à comparer des échantillons synthétisés suivant une même méthode et des conditions proches, permettant d'obtenir des composés comparables en termes de structure. Des TiO₂ ont été synthétisés à partir de tétrachlorure de titane TiCl₄ par une méthode hydrothermale [64]. Les principaux paramètres de synthèse ayant variés sont le temps et la température de traitement thermique. Les résultats de synthèse ont donné lieu à des anatase pures, des rutilles purs et des composés mixtes anatase/rutile. Les caractéristiques structurales, électroniques par TRMC et l'efficacité photocatalytique de dégradation du phénol ont été testées. En TRMC, les échantillons d'anatase présentent encore les signaux les plus intense à plus grande durée de vie, les rutilles eux déclinent très rapidement, dans le temps du pulse laser, laissant ensuite un résidu de signal à grande durée de vie. Les composés mixtes anatase-rutile ont un signal moins intense mais ont tendance à avoir un déclin plus lent. Dans une autre étude similaire portant sur des TiO₂ synthétisés par une méthode sol-gel à partir de butoxyde de titane [65], la calcination à différentes températures (de 500 à 900°C) a pour principal effet, d'augmenter le ratio rutile/anatase dans les composés. Les résultats de TRMC montrent que la durée de vie des signaux a tendance à augmenter. Cet effet est associé à une séparation des charges entre le rutile et l'anatase dans le matériau, comme pour le P25. Cependant l'augmentation de la fraction de phase rutile semble nuire à l'efficacité en photocatalyse (dégradation du bleu de méthylène et l'oxydation sélective du cyclohexane). La haute efficacité du P25 est alors expliquée par la taille relativement faible de ses particules d'anatase, et par leur forte cristallinité, effet qui doit s'ajouter à l'agglomération des deux phases favorisant la durée de vie des porteurs de charge. Des études récentes basées sur des calculs numériques d'énergie d'ionisation et des expériences de photoémissions X tendent à montrer que la bande de conduction de la phase anatase est plus basse que celle de la phase rutile [66]. Ainsi l'anatase aurait une

plus grande affinité électronique que le rutile et la diffusion et le transfert d'électrons libres se produirait en fait du rutile vers l'anatase, et les trous effectueraient le chemin inverse. Cet effet serait à l'origine de la séparation et de la grande durée de vie des porteurs de charge dans les composés mixtes, à condition que la jonction interphase soit bien assurée et puisse favoriser la séparation de charge.

Pour relier les propriétés électroniques à l'efficacité photocatalytique, il est nécessaire de comparer les composés de même phase cristalline. Pour un composé de même phase cristalline, et de microstructure proche, les propriétés électroniques sont améliorées par la cristallinité et sont favorables à la photocatalyse. Cependant la surface spécifique (et donc la taille cristalline) est aussi un paramètre fondamental. Or, la réalisation d'un traitement thermique sur le TiO₂ a deux effets antagonistes pour la photocatalyse : augmentation de la taille des particules (donc diminution de la surface spécifique) mais aussi augmentation de la cristallinité. Des séries de TiO₂ sous forme d'anatase ont été synthétisés par une méthode sol-gel en milieu non aqueux à partir d'isopropoxyde de titane commercial, en subissant différents traitements thermiques [67], [68]. Pour deux séries (CA et NA, voir **Table 4**), la température de traitement thermique semble avoir une grande influence sur les propriétés électroniques (augmentation de l'intensité et de la durée de vie du signal TRMC en lien avec une plus grande cristallinité). Au final parmi ces séries, les échantillons ayant subi le plus fort traitement thermique post-synthèse (550°C) sont les plus efficaces en photocatalyse, et sont ceux qui semblent présenter le meilleur compromis entre surface spécifique et durée de vie des porteurs de charge. Dans la troisième série, le séchage à l'isopropanol supercritique a été réalisé à 300°C, donnant lieu à des composés déjà bien cristallisés. Le traitement thermique suivant la synthèse a donc une influence claire sur la taille des cristaux, mais peu d'influence sur les signaux TRMC, donc *a priori* sur la cristallinité. La surface spécifique devient alors le principal facteur déterminant l'efficacité photocatalytique. Au final, parmi les trois séries, les échantillons synthétisés à partir d'un traitement à l'éthanol dans l'acide nitrique et ayant subi un séchage supercritique dans l'isopropanol semblent donner l'anatase possédant le meilleur compromis surface spécifique et propriétés électroniques et forment les meilleurs photocatalyseurs. Cependant ceux-ci restent moins efficaces que le P25. L'influence du traitement thermique a été également étudié à partir d'un TiO₂ commercial, l'UV 100 (Hombikat, anatase pur) [69], et montre ici que l'augmentation de la température de calcination augmente l'intensité du signal TRMC jusqu'à 500°C et a tendance à augmenter la durée de vie du signal, en lien avec l'augmentation de la cristallinité. Dans le même temps, l'efficacité en photocatalyse de la dégradation du bleu de méthylène est d'abord amoindrie pour des températures de calcinations allant de 200 à 500°C, puis est accrue à des températures de calcination supérieure. La meilleure efficacité est obtenue pour l'échantillon calciné à la température maximale (800°C). Ce résultat montre encore que les meilleurs ratios cristallinité/taille des particules donnent les meilleures efficacités en photocatalyse.

Référence d'échantillon	Description de la voie de synthèse	Paramètres structuraux		TRMC		Photocatalyse
		Taille cristalline (nm)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	I _{max} (mV)	temps de demi-vie du signal (ns)	% de phénol dégradé au bout de 75 min
CA450	« C » : traitement à l'isopropanol/ HCl	10	112	10,6	20	64,5
CA500	« N » : traitement à l'éthanol/HNO ₃	16	106	15,0	20	81,6
CA550	« A » : séchage aérogel	23	82	19,0	30	94,9
CX550	« X » : séchage xérogel	32	46	21,3	250	42,6
NA450	« I » : séchage alcogel	13	98	10,0	35	67,0
NA500		17	81	11,8	35	78,1
NA550	Le nombre indique la température de traitement	21	63	17,8	60	92,2
NX550		38	3	16,7	25	8,7
NI*	thermique (en °C)	14	92	23,1	40	94
NI450*	post synthèse, NI n'a subi aucun traitement.	16	79	33,4	28	99
NI500*		17	77	35,4	29	97
NI550		18	68	34,4	28	94

Table 4 Caractéristiques d'anatases synthétisées par une méthode sol-gel [67],[68] *Les conditions de mesures des signaux TRMC étaient différentes pour les échantillons de la série NI, ainsi les valeurs de I_{max} obtenues ne sont pas comparables avec les celles obtenues pour les autres séries.

Dans une autre étude, des TiO₂ contenant des particules d'anatase octaédriques ont été synthétisées et ont subi deux traitements post-synthèse : une calcination à température variable ou un broyage à l'air [70]. Le résultat donne des échantillons contenant des particules d'anatase octaédriques et semi-octaédriques en diverses proportions. En outre, l'augmentation de la température a pour effet de diminuer légèrement la cristallinité des matériaux, dû à la formation de joints de grains et de diminuer grandement la surface spécifique en lien avec une grande augmentation avec la taille des cristaux. Il en est donc de même pour le rapport surface sur volume des particules. Au-delà de 675K, la calcination a pour effet de diminuer la proportion d'anatase octaédrique au profit des particules semi-octaédriques. Des tests photocatalytiques ont été réalisés sur les réactions de déshydrogénation du méthane et de décomposition de l'acide acétique. Il apparaît que l'efficacité semble décroître fortement dès que la proportion de particules octaédriques diminue. De plus, une relation linéaire entre le ratio surface sur volume et l'activité photocatalytique est trouvée avec un assez bon accord. Les signaux TRMC ont été enregistrés en excitant les échantillons à 355 nm. Les résultats montrent que le rapport $I_{4\mu s}/I_{max}$ diminue avec I_{max} , signifiant que le déclin, donc le piégeage profond des électrons augmente avec le nombre d'électrons générés. La représentation de l'efficacité photocatalytique des échantillons en fonction de la valeur de I_{max} obtenue montre qu'une tendance linéaire semble se dégager. Dans cette étude, les auteurs supposent que le piégeage d'électrons est plus rapide que le temps d'observation en TRMC (à l'échelle de la ps). Donc la migration des électrons suit un mécanisme de piégeage faible/retour des électrons dans la bande de conduction. I_{max} serait donc dans ce cas relié à la densité de pièges peu profonds. Au final, cette étude montre que le rapport surface sur volume et la valeur de I_{max} , ont tous deux une influence sur la photocatalyse et semblent bien être des

paramètres pertinents pour relier les propriétés du matériau et son activité photocatalytique.

La série des échantillons commerciaux PC10, PC50, PC100 et PC500 (Cristal Global) a également été étudiée à la fois en photocatalyse et en TRMC [33]. Les signaux TRMC de ces échantillons réalisés en excitant à 355 nm montrent différents comportements : le PC500 présente un déclin très rapide par rapport aux autres, le PC50 et le PC100 présentent un déclin un peu plus lent mais bien moins que le PC10 qui présente un déclin particulièrement lent. La valeur de I_{max} est assez comparable pour chacun des échantillons, excepté pour le PC50 dont la valeur est plus faible (**Fig. 33**). Les tests photocatalytiques sur la réaction de dégradation du phénol sous lumière UV montrent que le PC10 est globalement le composé le plus efficace pour la dégradation directe du phénol, mais le PC50 est le plus efficace pour la dégradation des composés secondaires, l'hydroquinone et la benzoquinone. Le PC500 est quant à lui le composé le moins efficace en photocatalyse. Sachant que cette série de composés est élaborée par traitements thermiques du PC500, il semble que les mêmes phénomènes que ceux évoqués précédemment puissent expliquer l'efficacité photocatalytique et les signaux TRMC. Le PC500 est le composé présentant la plus grande surface spécifique mais la plus faible cristallinité, ce qui explique la faible durée de vie des signaux TRMC observés pour ce composé et sa faible activité photocatalytique. Le traitement thermique progressif diminue la surface spécifique mais augmente la cristallinité du composé, donc la durée de vie de ces porteurs de charge. Ainsi le PC10 présente le signal TRMC à plus grande durée de vie. Enfin, le meilleur photocatalyseur sera celui qui présente le meilleur ratio surface spécifique/cristallinité, qui correspond ici au PC10 suivi du PC50, ce qui tend à montrer que l'aspect « photo » est dominant dans le mécanisme de dégradation du phénol. Des tests de dégradation de la rhodamine B ont également été réalisés sous lumière UV et montrent des résultats différents par rapport au cas du phénol (**Fig. 33**). Cela s'explique par le fait que la rhodamine b peut s'adsorber directement sur le TiO₂ et donc l'aspect « catalyse » prend probablement une place plus importante dans le mécanisme. Il apparaît ainsi que le PC50 devient le moins bon photocatalyseur pour la dégradation de la rhodamine b, suivi du PC500, dont la grande surface spécifique semble être ici bénéfique pour la photocatalyse. Le PC10 apparaît de nouveau comme le photocatalyseur le plus efficace, sans doute parce que ses très bonnes propriétés électroniques compensent sa faible surface spécifique.

Les effets de tailles des particules ont été étudiés sur des films de nanoparticules d'anatase de 20 et 300 nm respectivement [71]. Des mesures de TRMC sur les TiO₂ purs ont été réalisées en excitant à 300 nm, et donnent des signaux beaucoup plus intenses pour les plus grandes particules, en raison probablement de la baisse de mobilité apparente des électrons avec la diminution de la taille des particules. Le déclin est aussi plus lent dans les nanoparticules de grandes tailles, probablement du fait d'une meilleure séparation de charges. Le déclin du signal est accéléré après calcination pour les nanoparticules de 20 nm, ce qui est expliqué par des effets de surface : la calcination éliminerait des pièges à trou en surface et favoriserait alors les recombinaisons.

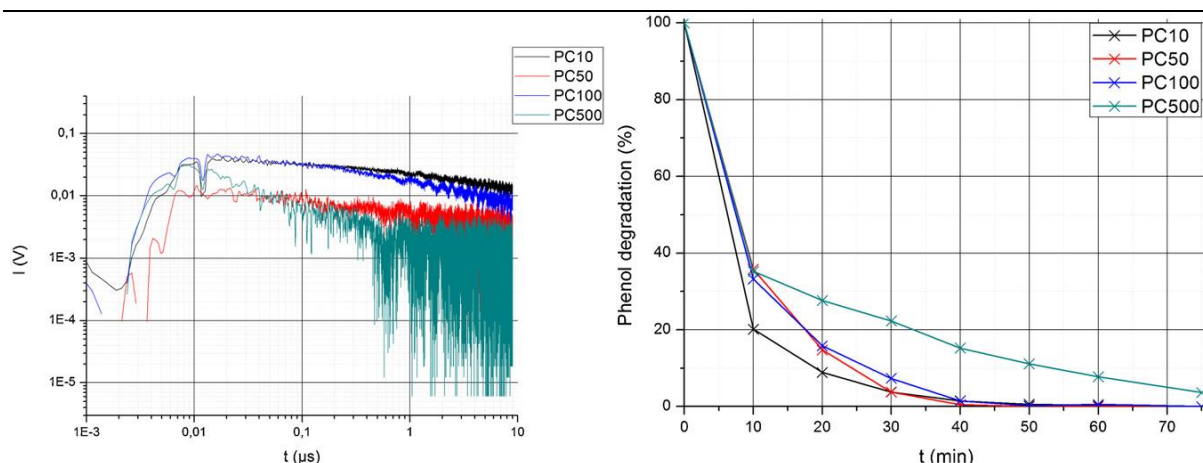


Fig. 33 À gauche : signaux TRMC des TiO₂ commerciaux PC10, PC50, PC100 et PC500 obtenus en excitant à 355 nm. À droite : courbe de disparition du phénol par photocatalyse en fonction du temps, sous lumière UV, obtenue pour ces mêmes composés [33].

La TRMC peut également être utilisée pour contrôler le devenir des photocatalyseurs après des tests de photodégradation. Dans des études sur des TiO₂ commerciaux visant à réaliser la réduction du chrome(VI) dans l'eau par photocatalyse, les échantillons ont été étudiés en TRMC avant et après les tests photocatalytiques [48],[49]. Les résultats montrent que le signal TRMC est diminué en intensité et durée de vie après traitements chimiques dans l'acide nitrique et le Cr^{VI}, pour lequel l'effet est plus marqué et semble de plus en plus prononcé lorsque sa quantité augmente. De plus, après des expériences de photocatalyse et réduction du Cr^{VI} en Cr^{III}, le signal TRMC tend encore plus à diminuer, en lien avec une baisse de l'efficacité progressive du photocatalyseur. Cela viendrait de la déposition de nitrates NO₃⁻, de Cr^{VI} et de Cr^{III} sur la surface du TiO₂, au fur et à mesure des tests de photocatalyse. Ces espèces, en particulier le Cr^{III}, agissent comme des centres de recombinaison des charges. Cela tend à montrer la grande importance des effets de surface sur la dynamique des porteurs de charge. En présence d'un complexant (EDTA), l'efficacité en photocatalyse est maintenue, tout comme la durée de vie du signal TRMC après expérience, ce qui tend à prouver que l'EDTA inhibe la déposition de Cr^{III} et maintient la grande durée de vie des porteurs de charge dans ces composés.

La TRMC a aussi été utilisée pour caractériser des échantillons de TiO₂ synthétisés par une méthode hydrothermale assistée par micro-ondes [72]. Une comparaison avec des TiO₂ synthétisés par une méthode hydrothermale classique, notamment en photocatalyse et en TRMC a été faite. Les signaux TRMC enregistrés en excitant à 355 nm montrent que le signal du TiO₂ synthétisé par assistance micro-onde est légèrement plus intense que le signal d'un TiO₂ synthétisé en autoclave dans des conditions similaires de pH et de température, probablement à cause d'un effet de taille des particules, plus grandes lorsqu'elles sont synthétisées en autoclave. Le déclin à court terme (0-100 ns) est plus rapide pour l'échantillon synthétisé par micro-onde, sans doute à cause d'un plus grand nombre de charges générées, donc d'un plus grand nombre de recombinaisons. À plus long terme, les déclins sont identiques, signe que la cristallinité des deux composés est sans doute similaire. Dans le même temps l'efficacité photocatalytique de la réaction de dégradation de la rhodamine b montre que les deux composés montrent à peu près la même efficacité, qui est elle-même bien inférieure à celle du P25. L'activité similaire en

photocatalyse vient probablement du fait que les deux matériaux ont la même qualité cristalline, en dépit du fait que les nanoparticules synthétisées par méthode micro-onde soient légèrement plus petites. Dans le prochain chapitre, une étude approfondie de TiO₂ synthétisés par une méthode micro-onde sera présentée.

Une autre voie d'utilisation de la TRMC faite par Edge *et al.* consiste non pas à exciter de manière pulsée, mais en continue, par de la lumière polychromatique [40],[73]. Dans cette méthode, l'échantillon est placé au sein d'une cavité micro-onde située à l'extrémité d'un guide d'onde, et pouvant être irradiée en continue par une lumière polychromatique. Dans ce cas les études consistent à mesurer en temps réel à la fois l'atténuation de la puissance micro-onde de la cavité et le déplacement de la fréquence de résonance de la cavité micro-onde. L'atténuation de la puissance micro-onde est alors reliée à la partie complexe de la constante diélectrique, donc à la génération d'électrons libres. Le déplacement de la fréquence de résonance est soit lié à la génération de charges libres si le déplacement est positif, soit à une génération de charges localisées ou piégées s'il est négatif. Le premier effet observé en irradiation continue est la saturation du signal micro-onde, due à la saturation du piégeage. À ce moment, les porteurs de charge subissent une compétition entre leur création par irradiation et leur recombinaison directe, jusqu'à atteindre un équilibre éventuel. Les résultats montrent dans le cas du rutile un équilibre plus long à atteindre, et dans le cas de l'anatase une persistance plus longue du signal après coupure de l'irradiation. Ce résultat suggère une plus grande durée de vie des charges libres dans l'anatase, conformément aux résultats obtenus en TRMC « usuelle ». Les résultats montrent aussi que l'arrêt de l'irradiation entraîne un déclin en deux temps du signal du P25, attribué au déclin des charges libres dans chacun des deux types de phases et suggèrent une localisation et une séparation des charges entre le rutile et l'anatase. De plus, particulièrement dans le cas du P25, le déclin lent suggère la présence de porteurs de charge à très grande durée de vie, favorable à la photocatalyse. Les résultats montrent aussi une évolution linéaire de la réponse micro-onde avec la masse d'échantillon, du fait de l'augmentation du nombre de porteurs de charge créés proportionnellement à la masse d'échantillon. De plus, en utilisant une anatase de plus grande surface spécifique, la réponse du signal micro-onde est augmentée, probablement du fait de l'augmentation de la surface irradiée, donc du nombre de porteurs de charge créés. Le broyage de l'anatase, qui augmente le nombre de défauts de surface, provoque une diminution du signal micro-onde due à l'augmentation du piégeage. D'une manière générale, l'étude micro-onde en temps réel semble montrer un phénomène de saturation du nombre de porteurs de charge au bout d'un certain temps d'irradiation et met en évidence l'existence de porteurs de charge à très grande durée de vie. Cette méthode présente l'intérêt de se rapprocher des conditions d'irradiation en photocatalyse.

On peut également noter que des systèmes de rutile déposé sur Si/Al entrent parfois dans la formulation du polychlorure de vinyle (PVC), et sont vraisemblablement responsables du phénomène dit de rosissement du PVC, qui correspond à un processus de photocatalyse (comme le jaunissement du papier). Pour mieux comprendre les mécanismes associés au rosissement du PVC, Edge *et al.* ont étudié de tels systèmes [74]. Ils ont notamment réalisé des tests de réflexion micro-onde résolus en temps en irradiation continue des matériaux. Les auteurs ont observé pour un de ces échantillons (échantillon

A) une augmentation du déplacement de la fréquence de résonance de la cavité micro-onde après avoir coupé l'irradiation, ce qui suggère une création de porteurs de charge après coupure de lumière. L'effet inverse est observé pour l'autre échantillon étudié (échantillon C), suggérant une diminution des porteurs de charge qui limiterait la formation de radicaux pouvant dégrader le matériau polymère. L'atténuation de la fréquence micro-onde est plus forte dans le cas de l'échantillon C, suggérant un plus fort taux de formation de charges dans celui-ci. Après avoir fait subir des traitements thermiques à ces composés à 300°C et 500°C, l'effet sur le changement de fréquence de résonance micro-onde est opposé pour les deux échantillons : elle augmente régulièrement comme attendu dans le cas de l'échantillon C, mais pas dans le cas de l'échantillon A, où au contraire les recombinaisons semblent être accentuées par le traitement thermique. Après un décapage acide de ces deux échantillons de rutile, leurs comportements vis-à-vis des micro-ondes deviennent similaires, ce qui montre que la différence observée venait dans les différences de recouvrement de surface.

Parmi les études réalisées sur la TRMC, et en particulier sur le TiO₂, peu d'entre elles cherchent à établir un modèle théorique rendant compte des déclins des signaux TRMC. Toutefois, un modèle a été développé, basé sur l'analogie avec un circuit électrique résonant type RLC, qui subirait une perturbation et dont les paramètres (R et L en particulier) deviendraient dépendant du temps [52]. L'analogie entre le montage micro-onde dans une cavité résonante et le circuit RLC (résonant aussi) permet d'obtenir les valeurs de la variation de la permittivité complexe du milieu. Les auteurs ont comparé leur modèle avec des expériences en cavité résonante sur plusieurs semi-conducteurs, dont un film de TiO₂ de type anatase. Les résultats montrent une assez bonne adéquation entre théorie et expérience. Leur modèle semble montrer que lorsque la perturbation de l'échantillon entraîne une modification de la permittivité complexe, la conductivité (donc la partie imaginaire de $\underline{\epsilon}$) est plutôt affectée sur le court terme, alors que les propriétés d'absorption (partie réelle de $\underline{\epsilon}$) sont affectées aux temps longs. Fravventura *et al.* ont utilisé ce modèle pour analyser les signaux TRMC de TiO₂ à larges domaines cristallins (massifs, polycristallins) et un réseau nanoporeux d'anatase [45]. Le but de cette étude est de comprendre les effets du confinement sur le transport électronique, le rôle des électrons fortement piégés et des trous générés dans et hors du TiO₂ sur la photo-conductance transitoire du matériau. Dans cette étude, la partie réelle de la conductance est mesurée dans une cellule micro-onde non résonante (ou cellule ouverte) et pour obtenir la conductance complexe, les mesures sont effectuées dans une cavité résonante. Les études des deux TiO₂ en cellule ouverte (TRMC effectuée en excitant à 300 nm) montrent que le signal du TiO₂ nanocristallin décline 100 fois plus rapidement que celui du TiO₂ massif, qui présente un lent déclin exponentiel. Le déclin du signal du TiO₂ massif est attribué aux seules recombinaisons des paires électrons-trous, alors que selon les auteurs, un phénomène de sauts inter-particules vient s'ajouter dans le cas du TiO₂ nanocristallin. En cavité résonante, les ajustements des signaux sont réalisés à partir du modèle RLC sans paramètres supplémentaires, ce qui permet aux auteurs d'en déduire qu'une seule bande de conduction est impliquée dans le déclin et le ratio photoconductance complexe/photoconductance réelle est à peu près le même dans le cas des deux échantillons. Les auteurs en déduisent que le mouvement des électrons n'est pas affecté

par la taille nanométrique des échantillons. À l'aide d'un modèle de Drude-Smith (modèle de Drude amélioré) et des paramètres expérimentaux obtenus, les auteurs en déduisent que la mobilité intrinsèque des électrons n'est pas affecté par le confinement, seul le rendement de formation d'électrons libres change entre le matériau massif et le matériau nanocristallin. Cela serait simplement dû à une plus grande quantité de pièges dans l'anatase nanocristallin qui donne lieu à une capture rapide (sub-nanoseconde) des électrons dans le TiO₂. Au final cette étude permet de conclure selon les auteurs que la mobilité intrinsèque des électrons libres n'est pas affectée par le confinement dans des nanoparticules, seule la mobilité apparente change en raison des sauts inter-particules et du piégeage des électrons.

2. Influence de paramètres extérieurs sur les signaux

Pour mieux comprendre la dynamique des porteurs de charge et la relier à la photocatalyse, il est important de comprendre l'influence de divers paramètres extérieurs, notamment ceux qui influent directement sur la création de porteurs de charge, qui joue normalement sur leur déclin. En effet, une augmentation locale de la densité de charge a tendance à favoriser grandement les déclins du second ordre, c'est-à-dire les recombinaisons des paires électrons-trous. Les principaux paramètres jouant sur la création des porteurs de charge sont en premier lieu les conditions d'excitation de l'échantillon : la longueur d'onde et donc le coefficient d'absorption et la densité d'énergie d'excitation. Lorsque le coefficient d'absorption augmente, la fraction de photons incidents absorbés augmente et la profondeur de pénétration du faisceau diminue, donc la densité des porteurs de charge créée sera beaucoup plus importante, ce qui aura tendance à favoriser les recombinaisons. La densité d'énergie d'excitation va, elle, jouer sur le nombre total de paires électrons-trous créées.

Dans une étude comparative de rutile et d'anatase [62], le déclin du signal TRMC de l'anatase est accéléré dans les premières 40 ns en excitant à 266 nm plutôt qu'à 355 nm. Le déclin aux temps longs est ensuite tout à fait identique, indiquant qu'il s'agit bien des recombinaisons du second ordre qui ont été favorisées à 266 nm, longueur d'onde pour laquelle le coefficient d'absorption est beaucoup plus élevé qu'à 355 nm. Le déclin très rapide du signal du rutile n'a pas permis d'observer de changement en excitant à ces deux longueurs d'onde. En utilisant des filtres sur une source de lumière polychromatique, il a été observé que l'activation des composés s'opère entre 350 et 400 nm, ce qui suggère que les matériaux purs ne sont actifs en photocatalyse qu'en irradiant les matériaux dans cette plage de longueur d'onde [75].

En général, les études montrent que l'évolution du maximum du signal TRMC (I_{max}) en fonction de l'énergie d'excitation E (pour une longueur d'onde donnée) suit au moins deux régimes distincts, l'un à « basse » énergie, linéaire, et l'autre à haute énergie, souvent considéré comme sous-linéaire. Une des explications évoquée est qu'à basse énergie, le nombre de porteurs de charge est faible, ce qui limite le nombre de recombinaisons directes. Ainsi, dans le cas où le piégeage prédomine et sans saturation des pièges pendant l'excitation, l'évolution de I_{max} est attendue linéaire avec l'énergie d'excitation (donc avec

le nombre de photons absorbés). À plus haute énergie d'excitation, les recombinaisons directes, phénomène du second ordre donc non linéaire, deviennent plus importantes pendant le pulse, ce qui explique qu'une évolution plutôt sous-linéaire de I_{max} en fonction de E est attendue. Cet effet a été observé dans le cas de TiO₂ de type rutile [62] où le rapport I_{40ns}/I_{max} croît avec E au-delà d'une certaine valeur, conformément aux résultats attendus. En revanche ce résultat n'est pas observé dans le cas de l'anatase, où le rapport I_{40ns}/I_{max} ne varie pas. Ceci est expliqué par le fait que le piégeage rapide des trous pourrait inhiber les recombinaisons directes (**Fig. 34**). Les mesures en éclairage continu vont également dans ce sens : dans le cas de l'anatase, seul un déplacement supplémentaire de la fréquence de résonance est observé en augmentant l'intensité d'excitation, alors que dans le cas du rutile, une atténuation plus grande des micro-ondes dans la cavité est observée, indiquant un plus grand nombre de recombinaisons [40]. Dans le cas du P25, il a également été constaté que I_{max} suit une augmentation sous-linéaire avec E , et que la cinétique de déclin n'est que très faiblement influencé par l'énergie d'excitation [76]. *Martin et al.* ont aussi comparé l'évolution du rendement quantique en photocatalyse (sur des tests de dégradation du chloroforme) en fonction de l'intensité d'irradiation. Ils ont constaté une diminution du rendement qui suit plusieurs régimes distincts, et qui fait le lien avec la diminution de la pente de la courbe $I_{max} = f(E)$ en TRMC à haute énergie [12].

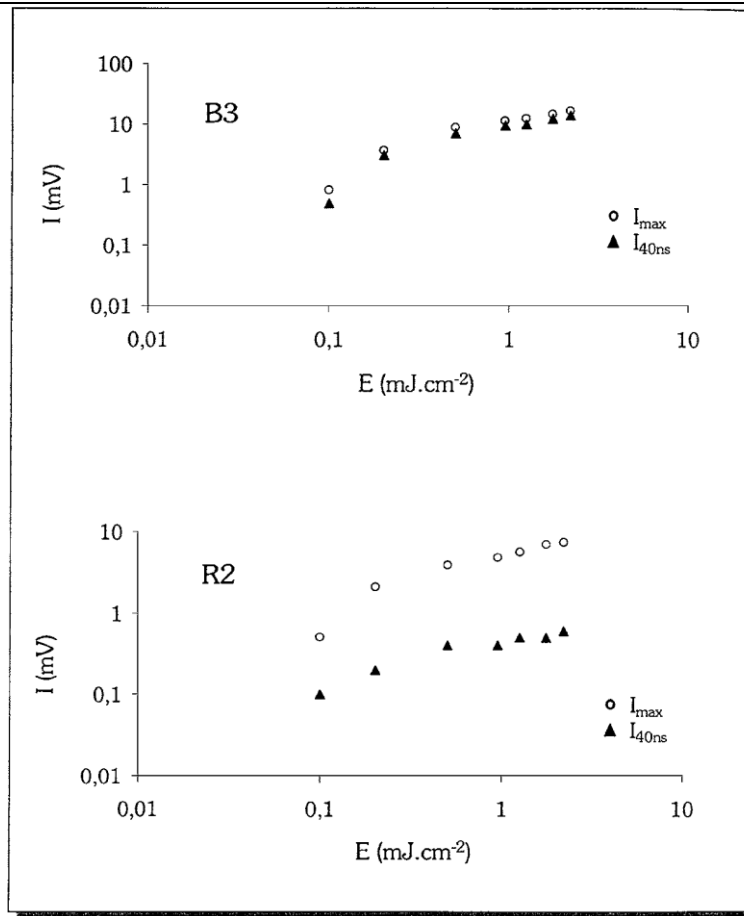


Fig. 34 Évolutions de I_{max} et de I_{40ns} en fonction de l'énergie d'excitation [62]

Il est parfois commode de représenter le produit du rendement quantique par la mobilité apparente, $\eta\Sigma\mu$, en fonction de l'énergie d'excitation (équivalent à la courbe $I_{max}/E = f(E)$)

[42]. Dans l'étude de films lisses et nanoporeux de TiO₂, il apparaît que $\eta\Sigma\mu$ est d'abord constant, puis linéairement décroissant au-delà d'une valeur limite de E égale à 10 $\mu\text{J}.\text{cm}^{-2}$ (Fig. 35). Ce déclin peut être attribué soit aux recombinaisons du second ordre qui deviennent prédominantes, soit à une baisse de mobilité provoquée par de la diffusion par des charges positives. Dans le cas des films nanoporeux, $\eta\Sigma\mu$ augmente d'abord faiblement pour des valeurs basses de E , avant de décroître au-delà d'une densité d'énergie d'excitation de 10 $\mu\text{J}.\text{cm}^{-2}$. Ce cas est équivalent à une évolution quadratique puis sous-linéaire de I_{max} en fonction de E . L'influence de l'énergie d'excitation a également été étudiée sur les TiO₂ massifs et nanocristallins en cellule ouverte [45]. Dans le cas du TiO₂ massif, le rapport I_{max}/E est constant à basse énergie puis décroît à haute énergie, alors que dans le cas du TiO₂ nanocristallin, la courbe $I_{\text{max}}/E = f(E)$ présente une allure en cloche. I_{max}/E est constant lorsque les processus de premier ordre prédominent. Si I_{max}/E est croissant avec E dans le cas du TiO₂ nanocristallin, c'est probablement à cause d'un effet de remplissage des niveaux profonds, jusqu'à saturation et que les processus de second ordre deviennent prépondérants. Cela explique aussi les faibles intensités des signaux observées pour l'échantillon nanocristallin.

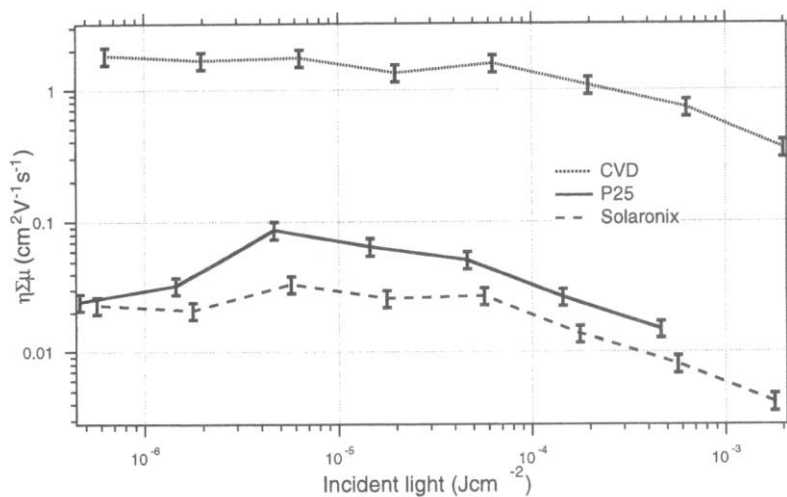


Fig. 35 Valeurs de $\eta\Sigma\mu$ (I_{max}) en fonction de l'énergie d'excitation pour un film lisse de TiO₂ (CVD) et des films nano-poreux (P25 et Solaronix) [42].

Les échantillons de TiO₂ sont majoritairement étudiés sous forme de poudre (P25) ou de film déposé (Dyesol). Les deux cas ont été étudiés dans un même travail [77]. Le déclin du signal TRMC, obtenu en excitant à 355 nm, est ajustable entre 100 ns et 10 μs par une loi allométrique en $t^{0.25}$ pour l'échantillon en poudre. Le signal du film de TiO₂ est beaucoup plus intense mais décline plus rapidement, suivant une loi en $t^{0.40}$. L'intensité du signal supérieure peut être due soit à une mobilité apparente plus importante des électrons, soit à une absorption plus efficace en raison de la densité des nanoparticules sous forme de film. Le maximum du signal est proportionnel à la racine carrée de la densité d'énergie d'excitation. Dans le cas du film de TiO₂, le déclin après 100 ns devient plus lent à haute densité d'énergie d'excitation, et devient parallèle au signal du TiO₂ en poudre. Cela suggère qu'un mode déclin supplémentaire, qui sature à haute énergie se produit dans le film de TiO₂ par rapport à la poudre. Kroeze *et al.* ont étudié l'influence de l'énergie

d'excitation sur des films de nanoparticules d'anatase en irradiant en continue par une lampe UV, et en excitant par un laser pulsé à 300 nm [78]. L'illumination en continue permet de saturer l'occupation des pièges. Sans la lampe UV, la courbe $I_{max}/E = f(E)$ présente une allure en cloche : croissante à basse énergie et décroissante à haute énergie (Fig. 36). Les auteurs ont pu constater également que la transition s'opère lorsque plus d'un photon est absorbé par particule. Cela suggère que le déclin ne serait peut-être pas dû aux recombinaisons de paires électron-trou, mais à des interactions électron-électron au sein des particules qui diminuerait leur mobilité. Sous irradiation UV en continue, la courbe est d'abord constante à très basse énergie puis décroît suivant la même allure que dans le cas sans irradiation. En supposant que, lorsque la courbe est constante il n'y a pas de recombinaison de charge, on peut estimer le rendement de création d'électrons à 1 et donc on obtient ici une évaluation de la mobilité des électrons de 0,034 cm²/V.s.

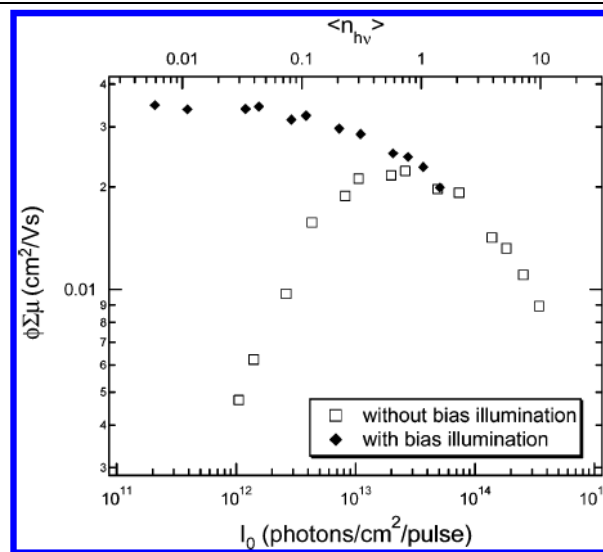


Fig. 36 Intensité du signal TRMC en fonction de l'intensité d'excitation obtenu sur un film de nanoparticules d'anatase. La courbe en carrés blancs est obtenue sans réaliser d'illumination supplémentaire, celle en losanges noirs est obtenue sous illumination par une lampe UV. L'échelle du haut représente le nombre de photons absorbés par particule. L'excitation a été effectuée à 300 nm [78].

L'influence d'autres paramètres physiques a également été étudiée en TRMC, comme la température ou le taux d'humidité. En considérant que les électrons se relaxent et se répartissent dans les pièges peu profonds, ils seraient activés thermiquement pour passer dans la bande de conduction. Cependant une étude en TRMC montre que le maximum du signal TRMC de nanoparticules d'anatase ne varie pas avec la température [79], ce qui n'est pas vraiment conforme à ce modèle. En revanche, le déclin du signal semble s'accélérer avec la température : le déclin du signal TRMC peut donc être activé thermiquement. Les auteurs en ont tiré la conclusion que le déclin des signaux à court terme (sub-nanoseconde) serait dû aux piégeages profonds et aux recombinaisons qui sont indépendants de la température. À long terme, il serait dû à la répartition des électrons dans le matériau par sauts inter-particules et le piégeage progressif de ceux-ci dans ces particules. C'est le saut inter-particule qui semble être thermiquement activé, dont l'énergie d'activation est évaluée à 35 meV. Allen *et al.* ont cependant constaté en irradiant en continu que la température influe sur la conductivité et sur la photo-réponse du

l'anatase et du rutile, ce dernier n'étant sensible qu'à plus haute température [75]. En approfondissant cette étude [40], les auteurs ont pu constater qu'en augmentant la température (dans une plage modérée allant de 25 à 95°C), l'atténuation de la puissance micro-onde et le déplacement de la fréquence de résonance de la cavité ont tendance à diminuer. Ils l'interprètent par le fait qu'en augmentant la température, les vibrations du réseau cristallin augmentent, ce qui favorise les chances de piégeage et la localisation des charges. Bien que l'interprétation diffère, le résultat va dans le sens de celui de Savenije *et al.* [79], à savoir que l'augmentation de la température favorise essentiellement le phénomène de piégeage des charges. Dans ces mêmes études, les auteurs ont également fait varier le taux d'humidité relative. Les résultats obtenus semblent opposés entre anatase et rutile : l'augmentation du taux d'humidité a pour effet de diminuer le déplacement de la fréquence de résonance et l'atténuation de la puissance micro-onde de l'anatase, alors qu'elle est augmentée dans le cas du rutile. Cela suggère une diminution du nombre de porteurs de charge libres photo-générés dans le cas de l'anatase et une augmentation dans le cas du rutile. L'augmentation du taux d'humidité peut avoir deux effets sur le signal micro-onde : l'absorption d'une partie de la lumière visible, et donc une baisse de l'intensité d'irradiation, mais également une augmentation des molécules d'eau adsorbées sur le TiO₂ : celles-ci peuvent *a priori* réagir avec les électrons libres pour former des radicaux pouvant à leur tour réagir avec les trous, ou inversement. On s'attend alors à une diminution du signal micro-onde comme observé pour l'anatase, pour lequel une augmentation du piégeage a été observée. Dans le cas du rutile, les auteurs interprètent le résultat soit par une augmentation du nombre de porteurs de charge libres (donc peut-être le piégeage d'un seul type de porteur), soit par un effet de polarisation accrue du matériau dû à la présence d'eau qui favorise l'interaction avec les micro-ondes.

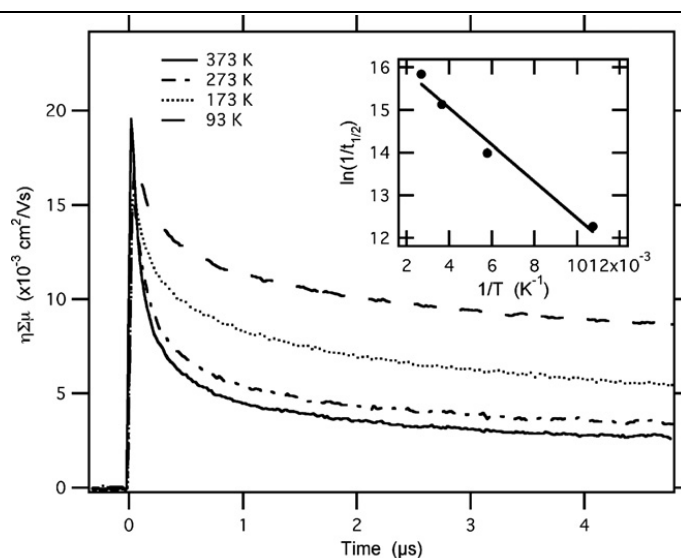


Fig. 37 Signaux TRMC d'un échantillon de nanoparticules d'anatase à différentes températures [79].

3. Influence de l'imprégnation par des composés donneurs ou accepteurs

Une autre méthode pour observer les effets de molécules adsorbées consiste à réaliser un dépôt directement sur l'échantillon pour en observer les effets en TRMC. Cela permet notamment d'évaluer l'importance des effets de surface sur la dynamique des porteurs de charge. En surface du matériau, on s'attend à ce que les trous soient capturés par les ions hydroxydes HO⁻ pour former des radicaux HO[•], ceux-ci pouvant capter des électrons pour retourner sous forme HO⁻. En imprégnant légèrement une anatase d'eau ou d'éthanol, une très grande modification du déclin a été observée [62] : le déclin est considérablement ralenti en présence d'éthanol, et considérablement accéléré en présence d'eau (**Fig. 38**), alors que ces deux solvants seuls ne donnent pas de signaux en TRMC, et ne modifient pas notablement l'absorption du matériau. L'augmentation de la durée de vie du signal en présence d'éthanol peut signifier que les radicaux ont été stabilisés et/ou que la densité de pièges à trou a été augmentée. Ces deux phénomènes diminuent les recombinaisons de charge, donc augmentent la durée de vie des électrons. À l'inverse, l'eau peut soit déstabiliser les radicaux, soit agir comme un piège à électron, ce qui favorise leur déclin. Dans les mêmes conditions le signal TRMC du rutile n'est pas modifié, interprété par le manque de groupement OH en surface, ce qui limite le piégeage et favorise les recombinaisons. Cependant le traitement des échantillons par des solutions très acides ou basiques ne modifie pas le signal TRMC, ce qui montre qu'augmenter la quantité de OH est sans effet sur le signal TRMC. Dans une autre étude, le dépôt d'isopropanol et de tétranitrométhane sur le P25 ont pour effet respectif de réduire et d'augmenter la durée de vie du déclin du signal TRMC [57]. Les auteurs ont interprété ces résultats comme un effet de capture de trous par l'isopropanol et d'électrons par le tétranitrométhane, et supposent alors que les recombinaisons ont lieu principalement en surface des matériaux. Il a été suggéré également que l'ajout d'isopropanol pourrait aussi neutraliser la surface du matériau et ainsi désactiver les pièges à électron [59]. En réalisant la même expérience en imprégnant le P25 de dioxane, moins bon capteur de trou que l'isopropanol, l'augmentation de la durée de vie du signal était moins marquée. Cela suggère que le principal effet de l'alcool serait la capture de trou. De plus, en présence d'isopropanol l'intensité du signal TRMC est légèrement augmentée, ce qui tend à montrer que ce dernier peut également agir comme un donneur d'électron. Comme l'adsorption d'alcool n'est pas très stable sur le TiO₂, des traitements à l'acide oxalique ont également été réalisés [76], ce qui a pour effet de diminuer l'amplitude du signal et d'en augmenter sa durée de vie. Et au fur et à mesure des répétitions d'irradiation, le signal de l'échantillon imprégné devient de plus en plus proche de celui du P25 non imprégné, ce qui montre la probable photo-dégradation de l'acide oxalique. La baisse de l'amplitude (I_{max}) peut être attribuée à de la capture d'électron par l'acide oxalique ou une baisse de mobilité des électrons ou encore des effets optiques dû à l'espèce adsorbée. Le déclin plus lent peut être dû à un ralentissement du piégeage d'électrons ou des recombinaisons (par piégeage des trous).

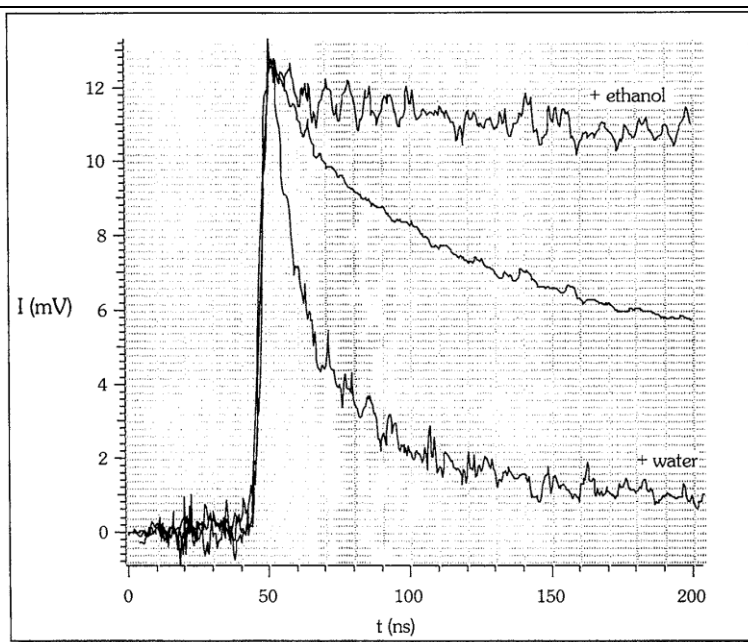


Fig. 38 Effet de l'imprégnation d'eau et d'éthanol sur le signal TRMC d'une anatase [62]

Martin *et al.* ont également testé l'effet de l'imprégnation du P25 et de petites nanoparticules (2-4 nm) d'anatase sur les signaux en TRMC [80] : certains sont des capteurs de trous (Cl^- et isopropanol), d'autres des capteurs d'électron (tétranitrométhane, dichlorohydrate de méthylviologène) et d'autres pouvant faire office à la fois de capteurs de trous et d'électrons (acide perchlorique HClO_4 et acide nitrique HNO_3). L'imprégnation par du chlore donne un signal TRMC au bout de 100 ns relativement faible, mais une durée de vie des signaux relativement longue. En s'appuyant sur des analyses en RPE, les auteurs ont suggéré la formation de radical Cl^\bullet par capture de trou, puis la régénération des ions Cl^- par capture d'électrons. Les résultats laissent supposer que le radical Cl^\bullet est plus efficace que le radical HO^\bullet pour la capture d'électrons. L'ajout d'isopropanol a pour effet d'augmenter l'intensité initiale du signal, suggérant que cette espèce peut aussi injecter des électrons dans le TiO_2 . L'augmentation s'étend sur la durée du signal dans le cas de l'anatase. Elle est expliquée par un abaissement du bord de la bande de conduction qui retarde l'injection d'électron et par la plus grande surface spécifique du composé qui augmente le nombre de groupe hydroxyles. L'ajout des capteurs d'électron n'a pas eu d'effet sur le signal TRMC à court terme. Les auteurs en déduisent que l'effet de capture d'électron ne se produit qu'au bout d'environ 500 ns. L'ajout de HClO_4 montre une augmentation du signal qui suggère plutôt un comportement de capteur de trou. Les résultats étaient difficiles à interpréter dans le cas de HNO_3 , en raison de son comportement potentiellement double de capteur d'électrons et de trous.

4. Synthèse

Les études TRMC portant sur les TiO_2 purs, commerciaux ou de synthèse apportent de nombreuses informations quant aux propriétés électroniques de ceux-ci. Il apparaît notamment que l'anatase possède généralement une plus grande durée de vie des électrons libres que le rutil, ce qui explique en partie que l'anatase constitue généralement un

meilleur photocatalyseur que le rutile. Cette grande durée de vie des électrons a été attribuée soit à un piégeage rapide des trous dans l'anatase, soit au fait que l'anatase posséderait un gap indirect. D'une manière générale, il apparaît que les meilleurs matériaux purs, monophasés, pour la photocatalyse sont ceux qui présentent le meilleurs compromis entre surface spécifique du matériau et cristallinité (qui assure de bonnes propriétés électroniques), sachant que l'optimisation d'un de ces deux paramètres est souvent nuisible à l'autre.

La très bonne efficacité du P25 en photocatalyse, bien que composé d'environ 20 % de rutile, reste encore assez mal expliquée. Il semblerait cependant qu'un bon contact entre les phases rutile et anatase assurerait une bonne séparation des charges, assurant leur grande durée de vie et donc la bonne efficacité photocatalytique.

Les conditions d'excitations ont une grande influence aussi : lorsque le nombre de photons absorbés devient grand, en raison d'un coefficient d'absorption et/ou d'une intensité d'irradiation élevés, la densité de paires électrons-trous générées devient importante ce qui favorise les recombinaisons. Il est possible aussi qu'un phénomène de diffusion de charges réduise aussi la mobilité des électrons, ce qui peut également expliquer la baisse de l'intensité des signaux TRMC. D'une manière générale, le déclin des signaux TRMC ne semble pas ou peu influencé par la densité d'énergie d'excitation, E , seul le maximum du signal à la fin du pulse, I_{max} , semble en être notablement changé. I_{max} varie en général de manière linéaire lorsque E est faible, du fait probablement du piégeage des électrons, puis au-delà d'une valeur limite de E , le régime devient sous-linéaire en raison des recombinaisons directes qui deviennent prédominantes et de la saturation des pièges. Cela montre qu'il existe une valeur optimale de l'intensité d'excitation pour la photocatalyse, qui maximise le rendement quantique de génération de charges libres.

Enfin, les paramètres extérieurs comme la température et l'humidité ont une influence sur les signaux TRMC. L'augmentation de la température semble avoir pour effet d'accélérer le déclin des signaux TRMC, ce qui est attribué à une augmentation du piégeage des électrons. La cause peut en être une augmentation des vibrations du réseau cristallin avec la température qui favorise les interactions électron-phonon, ou aux sauts inter-particules des électrons qui seraient activés thermiquement. L'influence de l'humidité est *a priori* liée au cas plus général des espèces présentes en surface du matériau : l'augmentation du taux d'humidité augmente la quantité de molécules d'eau adsorbées en surface du matériau. En général, l'imprégnation du TiO₂ par un composé (eau, alcool, ...) a une grande influence sur les déclins des signaux TRMC. Il semble que la nature du composé, donneur ou accepteur d'électron ou de trou, détermine le sens d'évolution du déclin du signal. Les hypothèses sont assez nombreuses pour expliquer les effets : les espèces adsorbées peuvent agir comme des pièges et capter certains types de charge, ou bien au contraire « traiter » la surface du matériau et désactiver certains pièges, ou encore stabiliser ou déstabiliser les radicaux hydroxyle adsorbés qui se forment en surface du matériau. Au final il apparaît que l'état de surface et l'environnement ont une grande influence sur le déclin des signaux TRMC, ce qui tend à montrer que de nombreux phénomènes associés à la dynamique des porteurs de charge ont lieu en surface des matériaux.

III. Études de TiO₂ modifiés

Le TiO₂ peut être modifié par dopage, en déposant simplement des espèces en sa surface (principalement des nanoparticules métalliques), ou encore en l'associant à d'autres semi-conducteurs. Ces modifications peuvent être faites dans le seul but de comprendre les effets sur la dynamique des porteurs de charge, ou d'améliorer réellement les propriétés du matériau en augmentant son efficacité photocatalytique ou en le rendant sensible en lumière visible.

1. Dopage

Le dopage, c'est-à-dire l'incorporation d'espèces en faible quantité dans la structure du matériau, a pour effet en général d'augmenter soit la densité d'électrons libres dans le matériau (dopage de type n), soit la quantité de trous (dopage de type p). Le dopage revient généralement à ajouter artificiellement des impuretés, qui peuvent agir comme des pièges et des centres de recombinaisons. Ainsi, en synthétisant des TiO₂ dans des conditions similaires à celle du P25 en présence de chrome, aucun signal TRMC n'a pu être détecté [58]. Les ions Cr³⁺ sont supposés agir comme des défauts de structures agissant comme des centres de recombinaisons rapides. De même dans le cas de différents rutilles possédant divers taux de dopage au chrome et au niobium [62], il apparaît que le signal décline plus rapidement lorsque le taux de dopage augmente. Le chrome et le niobium constituent respectivement des dopants de type p et de type n, on s'attend alors à ce que le premier agisse plutôt comme un piège à électron et le second comme un piège à trou qui est censé augmenter la durée de vie des électrons. Or, ce n'est pas le cas puisque le déclin du signal TRMC n'est pas ralenti, ni modifié en amplitude. Cela semble confirmer que ces espèces agissent principalement comme des impuretés et favorisent les recombinaisons.

Certaines études de TiO₂ dopés ont été faites en parallèle d'analyses en photocatalyse. Après dopage au fer III, l'efficacité en photocatalyse de nanoparticules d'anatase pour la dégradation du chloroforme est améliorée [12]. En parallèle des analyses de RPE suggèrent que le fer agit comme un piège à trou en passant du degré d'oxydation III au degré d'oxydation IV, le trou pouvant potentiellement être restitué à une espèce adsorbée, contribuant à la photocatalyse. En TRMC, le déclin du signal semble un peu plus lent après dopage, ce qui semble conforme avec une augmentation de la durée de vie des électrons en lien avec la capture des trous par le fer. Cependant l'intensité du signal est globalement diminuée. Ceci est attribué à une baisse de la mobilité des électrons. Le dopage au vanadium (mix de degrés III et IV) de TiO₂ synthétisés par une méthode sol-gel et traités à différentes températures semble néfaste pour la photocatalyse de dégradation du 4-chlorophénol mais plutôt favorable à la réaction de dé-chloration du chloroforme par photocatalyse [81]. L'intensité des signaux TRMC des échantillons dopés est bien inférieure à celle des échantillons non dopés. De plus les signaux des échantillons dopés sont ajustables par des fonctions bi-exponentielles alors que ceux des échantillons non dopés ne sont ajustables que par des mono-exponentielles, suggérant que le vanadium agit principalement comme une source de piégeage. Les analyses ont été complétées par des mesures de RPE sous irradiation. De ces résultats, les auteurs proposent que le vanadium

III, sous forme VO_2^+ , agit comme un centre de recombinaison via la capture d'électrons, alors que le vanadium existe sous forme de V_2O_5 (en surface du matériau), où il agit comme un capteur de trous, et sous forme d'ion vanadium IV (dans le réseau cristallin), où il agit à la fois comme un capteur d'électrons et de trous (**Fig. 39**).

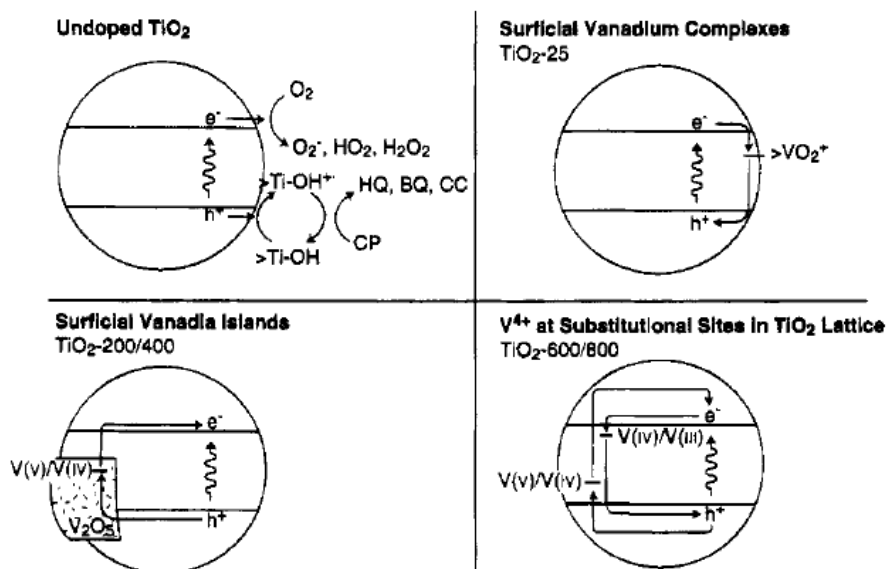


Fig. 39 Effet supposé du dopage au vanadium sur des nanoparticules de TiO_2 de synthèse [81].

Le dopage du TiO_2 paraît souvent néfaste puisque les éléments dopants semblent agir comme des impuretés et des centres de recombinaison des charges. Cependant, cela signifie qu'ils induisent aussi des niveaux intermédiaires à l'intérieur de la bande interdite, induisant des absorptions supplémentaires du matériau à de faibles longueurs d'onde. Il est ainsi envisageable de sensibiliser le matériau à la lumière visible par dopage. À ces fins, le dopage du TiO_2 à l'azote semble avoir donné des effets prometteurs pour la sensibilisation du matériau et l'utilisation de lumière visible pour la photocatalyse [82]. Pour comprendre les effets du dopage à l'azote, un TiO_2 commercial de type anatase (ST01) a été dopé à l'azote et étudié en TRMC par Katoh *et al.* en excitant à 355 nm et 450 nm [83]. Une importante diminution de l'intensité du signal TRMC et une accélération du déclin sont observées après dopage en excitant à 355 nm (voir **Fig. 48 infra**). Ce résultat suggère une augmentation de la capture des électrons après dopage, ceci confirme les études qui montrent que le dopage crée des lacunes en oxygène dans la structure du TiO_2 qui se comportent comme des pièges à électrons. Le signal obtenu en excitant à 450 nm, normalisé et comparé au signal en excitant à 355 nm à même densité de porteurs de charge créés montre que le déclin des signaux est identique dans les deux cas (**Fig. 40**). Les auteurs l'expliquent par le fait que dans les deux cas les mêmes types d'électrons libres sont créés. À 355 nm, l'excitation se fait à partir des niveaux 2p de l'oxygène, et à 450 nm, l'excitation se fait depuis des niveaux 2p de l'azote. Le rendement quantique en fonction de l'intensité d'excitation est constant à basse énergie en excitant à 355 nm et croissant à 450 nm. Les deux semblent décroître de la même façon à haute densité d'énergie d'excitation (**Fig. 40**). Les auteurs ont estimé que le rendement de génération de charges libres est proche de 1 en excitant à 355 nm et d'environ 0,3 à 450 nm. Ce faible rendement viendrait du fait que les atomes d'azote constituent les principaux centres d'excitation

dans le visible, et se dés excitent rapidement. Les analyses en photocatalyse (oxydation de l'acétaldéhyde) sous irradiation en lumière visible montrent que le rendement quantique de la réaction est de moitié inférieur au rendement de génération de charge. Cela indique qu'en excitant en lumière visible, seul 50 % des charges générées semblent efficaces pour la photocatalyse. Ceci est expliqué par le fait que les trous générés par excitation en lumière visible ont probablement un potentiel d'oxydation plus faible par rapport aux trous générés par excitation en lumière UV.

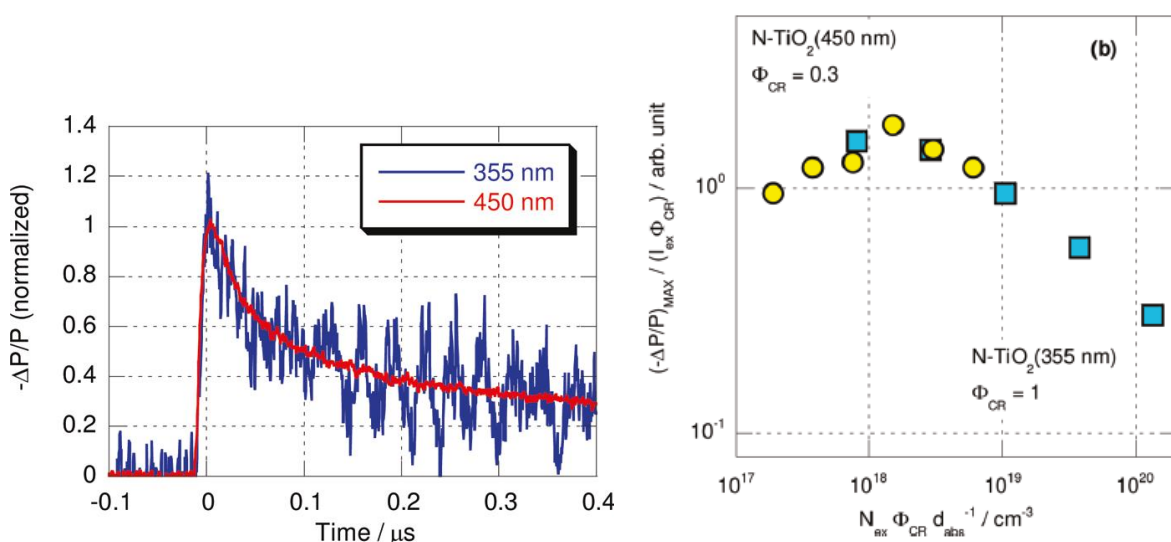


Fig. 40 À gauche : Signaux TRMC normalisés d'un TiO₂ dopé à l'azote, excité à 355 nm et 450 nm. À droite : Rendement quantique de génération de charges en fonction de la densité d'énergie d'excitation, en excitant à 355 nm (carrés bleus) et à 450 nm (disques jaunes) [83].

2. Association de semi-conducteurs

Il est également possible d'associer le TiO₂ à d'autres semi-conducteurs. L'association de semi-conducteurs de natures et de bandes d'énergie différentes peut entraîner des interactions entre les deux composés.

Ce type de système se retrouve par exemple dans les cellules solaires à pigment photosensibles, où le TiO₂ est généralement en contact avec une plaque d'ITO ou de FTO (respectivement *Indium Tin Oxide* et *Fluorine Doped Tin Oxide*, constitués de SnO₂ dopés à l'indium ou au fluor). Ces plaques ont pour but de récolter les électrons. Kunst *et al.* ont étudié par TRMC l'effet du dépôt de TiO₂ (P25) sur un film de FTO, lui-même déposé sur une plaque de verre [84]. L'excitation du FTO seul à 355 nm donne un signal détectable en TRMC dont le maximum est proportionnel à l'intensité d'excitation, mais dont l'allure du déclin ne semble pas affectée par l'intensité d'excitation. La face d'exposition (FTO/air ou FTO/verre) influence l'allure du signal mais pas son déclin. L'excitation directe du TiO₂ déposé sur le film de FTO ne donne pas de signal détectable, alors que l'excitation du système par la face arrière (en verre) donne un signal plus intense qu'avec le FTO seul (Fig. 41). Ce résultat peut être attribué au transfert possible d'un électron du TiO₂ vers le FTO, pour lequel la mobilité des électrons doit être beaucoup plus importante que celle du P25. Ainsi, ici les signaux TRMC observés sont attribués aux électrons libres dans le FTO. La différence entre le signal du FTO avec P25 et le signal du FTO seul donne un signal qui

croît pendant environ 500 ns et ensuite décroît identiquement au FTO seul après environ 3 μ s. La différence dans le temps de montée vient principalement du temps de diffusion des électrons du TiO₂ vers le FTO (**Fig. 41**). Ce résultat est en accord avec un phénomène de courbure de bande avec une couche d'accumulation d'électrons à l'interface entre les semi-conducteurs.

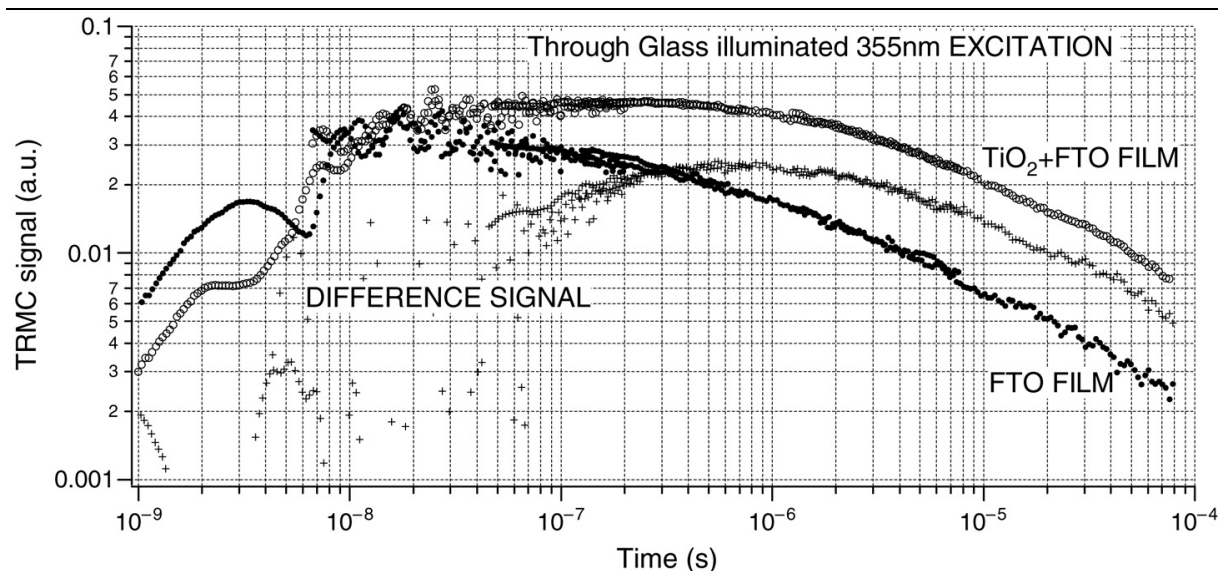


Fig. 41 Signaux TRMC d'un film de FTO déposé sur du verre, avec ou sans dépôt de TiO₂ P25. Le signal différentiel entre les deux est aussi présenté [84].

L'association de semi-conducteurs peut aussi permettre de réaliser une sensibilisation des matériaux en lumière visible. À ces fins, du dioxyde de zirconium ZrO₂ et du TiO₂ (nanoparticules d'environ 20 nm) ont été sensibilisés en y déposant du sulfure de cadmium CdS (dépôt de 5 nm d'épaisseur) [51]. Excité seul à 425 nm, le ZrO₂ ne donne pas de signal en TRMC et présente un signal relativement intense et à faible durée de vie. Le TiO₂ seul ne présente pas non plus de signal notable en TRMC en excitant dans le visible, conformément au spectre d'« atténuation » (fraction de lumière absorbée en fonction de la longueur d'onde, voir partie VI) du composé qui ne présente qu'un résidu d'absorption au-delà de 400 nm. En revanche on observe un signal intense en présence de CdS en excitant en lumière visible. À 425 nm, il est trois fois plus intense et a une bien plus grande durée de vie que le signal de ZrO₂/CdS. Ces résultats sont en accord avec une injection d'électron du CdS excité en lumière visible, vers le TiO₂. L'injection d'électron du CdS vers le ZrO₂ ne semble pas se produire sans doute en raison de la position de sa bande de conduction plus haute en énergie que celle du CdS (**Fig. 42**). En étudiant le rendement quantique de création de charges en fonction de la longueur d'onde d'excitation, on obtient un spectre d'action qui suit approximativement le spectre d'atténuation du TiO₂ sensibilisé. Cela montre que l'efficacité de création de charges est directement dépendante du nombre de photons absorbés. L'excitation à 300 nm montre qu'il n'y a pas beaucoup d'influence du CdS sur le signal TRMC du TiO₂. Cela montre que la présence de CdS n'affecte pas le piégeage des électrons. La comparaison des signaux TRMC en excitant dans l'UV et dans le visible montrent que le déclin à long terme du TiO₂ sensibilisé excité dans le visible est identique à celui du TiO₂ seul excité à 300 nm. Les signaux TRMC sont

ajustables par des courbes bi-exponentielles d'amplitudes A_1 et A_2 (associés respectivement aux caractéristiques des signaux aux temps courts et aux temps longs). A_1 est d'abord constant avec l'énergie d'excitation, puis décroît suivant la racine de l'énergie d'excitation au-delà d'une certaine énergie, comportement identique à celui observé pour le maximum du signal TRMC du ZrO₂ sensibilisé. A_2 quant à lui a le même comportement avec l'énergie d'excitation que le maximum du signal du TiO₂ seul excité à 300 nm. Les auteurs proposent que le signal TRMC du TiO₂ sensibilisé excité en lumière visible soit dû aux trous présents dans le CdS (supposés être les charges détectables en TRMC dans ce composé) à court terme et dû aux électrons dans le TiO₂ à long terme. De plus, d'après leurs analyses, l'injection de charges dans le TiO₂ serait presque aussi efficace que la création de charges par excitation directe de celui-ci. La **Fig. 42** schématise les mécanismes probables d'interaction entre les semi-conducteurs.

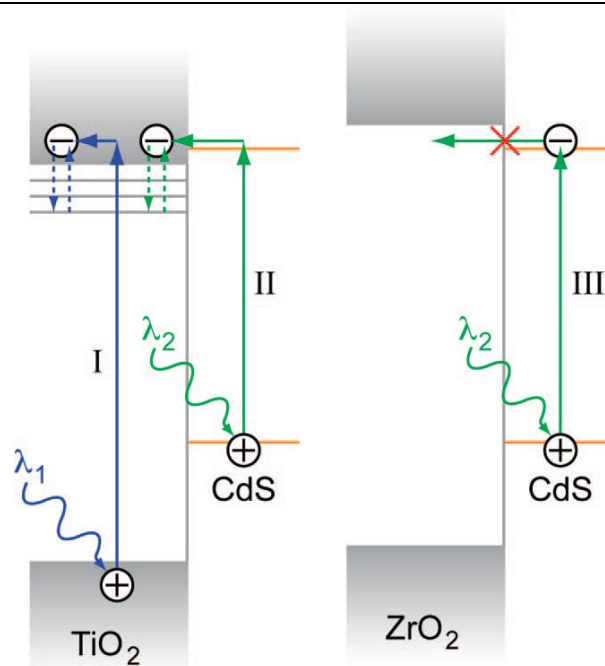


Fig. 42 Schéma des différentes positions des bandes d'énergie des semi-conducteurs TiO₂, CdS et ZrO₂ et des probables injection d'électron du CdS vers le TiO₂ par excitation en lumière visible [51].

Dans l'idée d'application en cellules solaires photosensibles, un système constitué de films respectifs de TiO₂, de colorant (complexe de ruthénium) et de CuI (TiO₂|Colorant|CuI) a été étudié. Le colorant étant soit un complexe de Ruthénium à base bipyridine [85], soit un colorant organique comme le rouge de Pyrogallol [86]. Les études en TRMC ont été réalisées en excitant à 266 nm sur un film de CuI et sur un film de TiO₂ déposés sur du SnO₂ sur plaque de verre. Les résultats montrent que le déclin du signal de CuI est plus rapide que celui du TiO₂. De plus le déclin du signal dépend directement de la face d'illumination : en illuminant de dos, par le substrat, le film de CuI ne présente pas de signal, sans doute à cause de recombinaisons ultra-rapides de paires électron-trou à l'interface substrat/échantillon. Le signal du film de TiO₂ décline également plus rapidement en irradiation indirecte, ce qui est dû selon les auteurs à une répartition non uniforme des défauts, donc des centres de recombinaisons. Il est à noter que la voie de préparation des films change la morphologie du CuI et du TiO₂, mais ce changement n'a

pas influencé les signaux TRMC. Dans ces études, la TRMC n'a pas été utilisée pour une étude du système complet TiO₂|Colorant|CuI, ni pour une étude en excitant en lumière visible. L'hétérojonction entre trois semi-conducteurs, TiO₂|In₂S₃|CuInS₂ a été étudiée [50], également en vue d'applications photovoltaïques. L'association de TiO₂ et de CuInS₂ (semi-conducteurs dopés n et p) semble prometteuse pour réaliser une séparation de charges et obtenir un effet photovoltaïque, mais celle-ci ne s'avère vraiment efficace que si une fine couche « tampon » est placée entre les deux, ici de In₂S₃. Ces trois semi-conducteurs ayant des gaps différents, donc des spectres d'absorption différents, il est possible d'exciter sélectivement l'un ou l'autre des semi-conducteurs. Les auteurs ont ainsi pu étudier en TRMC un semi-conducteur seul, l'association de deux des semi-conducteurs et l'association des trois. Ils ont observé que le TiO₂ et l'In₂S₃ seuls donnent des signaux TRMC à plus grande durée de vie que CuInS₂. Lorsque le TiO₂ est excité (à 300 nm) en contact avec un autre semi-conducteur, le signal reste identique à celui du TiO₂ seul, indiquant qu'aucune injection de charges n'a lieu aux interfaces. Et, lorsque CuInS₂ est excité au contact de TiO₂ (650 nm), le signal TRMC est dégradé et les recombinaisons semblent favorisées. En revanche en présence de In₂S₃ et en excitant le CuInS₂, le signal TRMC est allongé, suggérant une bonne séparation de charge entre les deux SC. L'ajout du TiO₂ au système ne modifie pas le signal TRMC, signe que le TiO₂ ne participe pas à la séparation de charge. Ainsi la TRMC va dans le sens des observations expérimentales et montre que la séparation de charge n'est efficace que lorsque qu'une couche intermédiaire de In₂S₃ est ajoutée au système, qui semble agir comme un relai d'électron entre le CuInS₂ et le TiO₂. La Fig. 43 schématise l'ensemble des processus pouvant avoir lieu en associant ces semi-conducteurs.

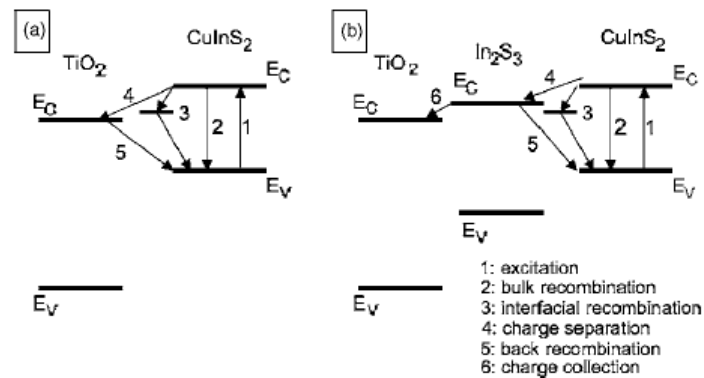


Fig. 43 Position des bandes des TiO₂, In₂S₃ et CuInS₂ et description de l'ensemble des processus photo-électroniques pouvant avoir lieu en associant deux, puis trois de ces SC [50].

La méthode de TRMC a également été employée pour étudier un système de *quantum dots* core/shell CdSe/CdS [87]. Après traitement thermique, le signal TRMC, et donc les propriétés électroniques du matériau (mobilité et séparation des charges) ont été améliorées, en raison du rapprochement des particules et de l'augmentation de la cristallinité après calcination. Cependant la durée de vie du signal n'excède pas 200 ns. Les auteurs ont ensuite déposé le système core/shell sur du TiO₂ en raison de son gap relativement élevé et de ses propriétés d'accepteur d'électrons. L'excitation s'est faite dans

un premier temps à la longueur d'onde correspondant au premier maximum d'absorption des *quantum dots* (situé dans la gamme de la lumière visible). Pour le composé n'ayant subi aucun traitement, aucun signal TRMC n'est observé en présence de TiO₂, alors que tous les autres présentent un signal à plus grande durée de vie, supérieur à la dizaine de μ s. Dans les 100 premières nanosecondes, le signal TRMC est proche de celui des *quantum dots* seuls, le signal à temps plus long ne peut être ensuite dû qu'aux électrons dans le TiO₂, démontrant qu'il y a injection d'électron des *quantum dots* excités vers le TiO₂. À plus basse énergie d'excitation, le signal divisé par l'intensité de lumière à moyen terme devient légèrement plus intense, sans doute à cause de la diffusion lente des électrons des *quantum dots* vers le TiO₂. À haute énergie d'excitation, l'intensité baisse sans doute à cause des recombinaisons qui deviennent plus importantes à l'interface. En faisant varier la longueur d'onde d'excitation en TRMC, le spectre d'action (rendement quantique de séparation de charge en fonction de la longueur d'onde, voir partie VI) suit très bien le spectre d'atténuation des *quantum dots*, ce qui montre que les signaux TRMC observés sont bien dus à la photo-excitation de CdSe/CdS et non à celle du TiO₂ non actif en lumière visible. En comparant avec le signal du TiO₂ seul, les auteurs ont évalué l'efficacité de séparation de charges à 16% pour ce système.

3. Modification par des nanoparticules métalliques

Parfois abusivement qualifié de dopage, la modification du TiO₂ par des nanoparticules métalliques consiste à les déposer simplement en surface du matériau, par diverses méthodes. Ces nanoparticules ont souvent pour effet d'améliorer l'efficacité photocatalytique de ceux-ci. L'intérêt de la TRMC est ici de comprendre d'une part l'effet de la modification en termes de dynamique des porteurs de charge et d'autre part d'expliquer l'effet sur la photocatalyse.

Dès les premières études de TiO₂ par TRMC, le dépôt de platine Pt a été étudié. En effectuant des dépôts différents de Pt et en excitant par radiolyse [58], il a été observé une accélération du déclin du signal dans les 100 premières nanosecondes et une diminution de son amplitude, donc *a priori* de la mobilité des charges. Le traitement opéré sur le P25 pour déposer le Pt contribue légèrement à la diminution du signal. Cet effet de diminution du signal TRMC est de plus en plus marqué au fur et à mesure que la quantité de Pt déposé augmente. Dans l'étude du P25 platiné, excité par un laser pulsé [57], une accélération du déclin du signal TRMC est aussi observée. À haute intensité d'excitation, le déclin apparaît plus lent aux temps longs, probablement dû à une saturation du phénomène induit par le dépôt de platine. Après ajout de 2-propanol sur le P25 platiné, le déclin du signal devient un peu plus lent, intermédiaire entre celui du P25 pur et du P25 platiné non imprégné d'alcool (Fig. 44). L'accélération du déclin du signal TRMC observée n'est pas conforme aux prédictions basées sur la théorie de la jonction métal-semi-conducteur. On s'attendrait en effet plutôt à une augmentation de la durée de vie du signal à cause d'une meilleure séparation des charges et à la dérive des trous vers le platine. Cependant l'effet inverse semble se produire et les résultats en TRMC sont plutôt en accord avec un transfert d'électron du TiO₂ vers le métal. Plusieurs causes sont évoquées pour cela : une diminution de la barrière de transfert d'électron due par exemple à une réaction chimique

entre les deux composés, ou la formation de nouveaux états de surface favorables au transfert d'électrons, ou encore des effets quantiques dus à la tailles des nanoparticules (100 nm pour le TiO₂ et 5 nm pour le Pt).

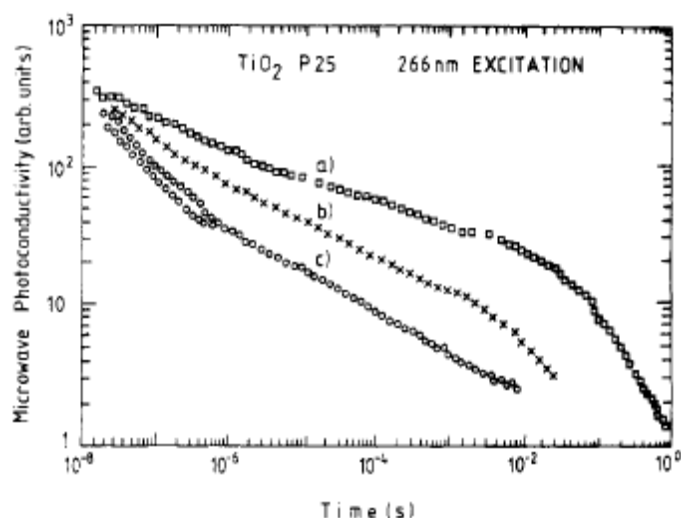


Fig. 44 Déclin des Signaux TRMC du P25 pur **(a)**, du P25 platiné **(c)** et du P25 platiné traité au 2-propanol **(b)** [57].

Le dépôt de platine sur TiO₂ a aussi été réalisé dans le but d'améliorer l'efficacité en photocatalyse. À ces fins, un ensemble de TiO₂ commerciaux (P25, UV100 de Sachtleben et le PC50) ont été modifiés par du platine [30]. Pour chaque composé, le dépôt de platine s'est fait ici par imprégnation d'acide hexachloroplatinique, aboutissant à un dépôt de 1% en masse de platine. Les résultats montrent à nouveau que l'amplitude du signal TRMC (excitation à 355 nm) est légèrement diminuée et son déclin à court terme est accéléré après le dépôt de Pt. Cependant à plus long terme, des différences sont observées pour chacun des échantillons de TiO₂ : le P25 platiné suit à peu près le même comportement que le P25 pur. Celui-ci est grandement accéléré dans le cas de l'UV100, et ne dure plus que quelques dizaines de nanosecondes. Dans le cas du PC50, le signal TRMC est plus lent à long terme après modification. L'effet du dépôt de platine sur la vitesse de dégradation du phénol par photocatalyse est aussi variable : elle est diminuée pour le P25 platiné, semble légèrement augmentée dans le cas de l'UV100 et largement augmentée dans le cas du PC50. Diverses hypothèses sont de nouveau évoquées pour expliquer la diminution de l'intensité des signaux TRMC : une moins bonne irradiation du TiO₂ à cause d'un écrantage du platine en surface, une assistance du platine aux recombinaisons ou simplement une capture des électrons par le platine. Pour faire le lien entre photocatalyse et dynamique des porteurs de charge, l'interprétation est réalisée séparément pour chacun des TiO₂. Dans le cas du P25, la séparation de charges entre les phases rutile et anatase serait déjà très efficace, le platine n'accentuerait pas cet effet et se comporterait simplement comme une impureté néfaste à la photocatalyse. Dans le cas du PC50, qui est un anatase pur, le contact Pt-TiO₂ serait conforme aux théories et une barrière de type Schottky favorable à la séparation de charge, donc à leur durée de vie et à l'efficacité photocatalytique du composé. Dans le cas de l'UV100 qui présente une importante surface spécifique, le platine agirait comme un piège à électron et les activerait pour dégrader plus

rapidement le phénol dans un premier temps, mais entraînerait ensuite une pénurie en électrons empêchant la réaction de photocatalyse d'être réellement plus efficace. Dans une autre étude, le TiO₂ (P25 ou anatase de synthèse non dopé et dopé au Pt) a été modifié par du platine sous différentes formes [88] : soit un dépôt de Pt(II), soit un dépôt de Pt(IV), soit un dépôt de cluster de Pt⁰ obtenu par réduction radiolytique. La modification par du platine provoque un déplacement d'énergie du gap vers les grandes longueurs d'onde, sans doute dû à l'apparition de niveaux d'énergie intermédiaires. En photocatalyse, le suivi de la dégradation du phénol et de la rhodamine B a été effectué, sous lumière UV et visible. Dans le cas du P25, la TRMC réalisée en excitant à 355 nm, montre qu'à nouveau la présence de Pt réduit l'intensité du signal. Les déclins sont accélérés dans le cas du dépôt de Pt(II) et Pt(IV), et ralentis dans le cas du dépôt du cluster de Pt. Ces résultats sont à relier avec une diminution de l'efficacité photocatalytique sous lumière UV-Vis du P25 après dépôt de Pt(II) et (IV) et une amélioration après dépôt du cluster de Pt. La modification par du platine ne modifie pas la surface spécifique du matériau, donc la modification de l'activité photocatalytique sera *a priori* due à un changement des propriétés électroniques. Le résultat semble se confirmer ici : une augmentation de la durée de vie des signaux TRMC (donc de la durée de vie des porteurs de charge) est liée à une amélioration de l'activité photocatalytique et inversement. Il est à noter aussi que l'activité photocatalytique est améliorée sous lumière visible après dépôt de Pt(II) et de cluster, mais aucune analyse TRMC sous lumière visible n'a été réalisée. Dans le cas de l'anatase de synthèse, la modification par du platine améliore l'efficacité de photodégradation de la rhodamine B sous lumière UV-Vis, en particulier dans le cas du Pt(IV), mais également sous lumière visible, notamment dans le cas d'un dépôt de cluster. En TRMC en revanche, peu de différences sont observées, à part un déclin légèrement plus lent pour l'anatase modifiée par le cluster de Pt. Ainsi les auteurs en concluent que le cluster de Pt se comporte comme un entonnoir à électron et/ou trous qui favorise la séparation des charges. A partir des observations faites en TRMC à 355 nm et en photocatalyse sous lumière UV et visible, les auteurs proposent deux mécanismes différents de dégradation de la rhodamine par le TiO₂ modifié par des clusters de platine. Sous lumière UV, le TiO₂ serait excité et le platine peut capter une partie des charges créées, inhibant les recombinaisons et favorisant la photocatalyse. Sous lumière visible, le Pt est excité et peut agir au contraire comme un donneur de charges pour la photocatalyse. Le schéma de ce mécanisme est présenté **Fig. 45**. L'ensemble des études sur la modification du TiO₂ par du platine montre la complexité du problème : l'effet du dépôt dépend à la fois de la nature du TiO₂ et de la forme sous laquelle l'espèce est déposée. De plus une modification observée en photocatalyse n'est pas forcément suivie par une modification du signal TRMC. Il faut rappeler aussi que la dynamique des porteurs de charge n'est pas le seul phénomène impliqué dans la photocatalyse, et le mécanisme de dégradation diffère d'une espèce à l'autre. Il apparaît cependant que lorsque le polluant modèle étudié ne s'adsorbe pas sur le TiO₂, comme le phénol, les résultats de photocatalyse peuvent souvent être corrélés avec les signaux TRMC et la dynamique des porteurs de charge. L'interprétation est souvent moins aisée lorsque le polluant peut s'adsorber et réagir directement avec les porteurs de charge comme c'est le cas pour la rhodamine.

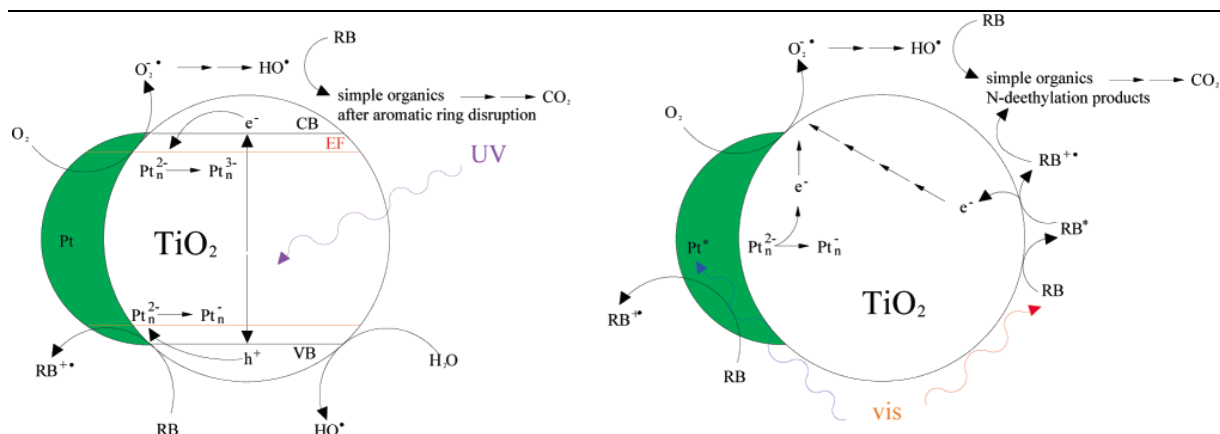


Fig. 45 Proposition de mécanismes de dégradation de la rhodamine par du TiO₂ modifié par un cluster de Pt, sous lumière UV (à gauche) et visible (à droite) [88].

Si l'interprétation est souvent délicate, il s'avère que la modification du TiO₂ par divers métaux semble avoir un effet positif pour la photocatalyse, comme par exemple l'or. *Carneiro et al.* ont ainsi déposé des nanoparticules d'or sur le TiO₂ commercial UV100 [89], modification qui a pour effet d'induire une large bande d'absorption du matériau à 530 nm, qui correspond au plasmon de l'or. L'étude par TRMC de ces échantillons montre que le dépôt d'or a pour effet de diminuer I_{max} et d'accélérer le déclin des signaux et cet effet est encore plus marqué lorsque les échantillons sont calcinés à 400°C. En fonction de l'énergie d'excitation, le rapport I_{max}/E en fonction de E présente l'allure en cloche observée habituellement, mais le maximum de ces courbes est décalé vers les hautes valeurs de E en présence d'or. Ces résultats témoignent de la migration et du transfert des électrons libres vers les nanoparticules métalliques. La calcination accentue cet effet car elle augmente la cristallinité du matériau et favorise la migration des électrons et leur capture vers les nanoparticules d'or. Ce résultat est d'autant plus probant que le nombre de groupement OH par particule est augmenté après dépôt d'or, ce qui tend à prouver que la capture d'électron par l'or est plus efficace que la capture de trous par les groupements OH en surface. Par la suite, les auteurs ont effectué un autre dépôt d'or sur le TiO₂ UV100 [90]. Ils ont effectué sur les échantillons obtenus des tests en photocatalyse sur la réaction d'oxydation du cyclohexane en cyclohexanone et cyclohexanol. Le suivi de cette réaction s'est fait par spectroscopie infra-rouge. Les mesures TRMC réalisées en excitant à 300 nm ont de nouveau donné un effet de diminution du signal et d'accélération du déclin (Fig. 46). En excitant à 530 nm (autour de la bande plasmonique de l'or), les TiO₂ purs et modifiés créent, dans les 30 premières ns, un signal très faible à déclin rapide qui atteint ensuite un plateau autour de zéro pour l'échantillon non modifié et une valeur très négative pour l'échantillon modifié par l'or. Ce signal négatif est expliqué par un échauffement des nanoparticules d'or sous l'effet d'une irradiation laser intense qui modifie les propriétés opto-électroniques du matériau. Dans le même temps, la photocatalyse réalisée en irradiant dans le visible n'a montré qu'une faible activité, légèrement augmentée après dépôt d'or. Les auteurs suggèrent qu'un transfert d'électrons des nanoparticules d'or vers le TiO₂ pourrait se produire, mais ce phénomène aurait une durée de vie trop courte pour qu'il soit observable en TRMC et qu'il puisse favoriser l'efficacité en photocatalyse. Un éventuel effet catalytique pourrait être dû à

l'échauffement de l'or. La photocatalyse réalisée sous lumière UV montre d'abord que la réaction est légèrement moins sélective après dépôt d'or et une augmentation de la proportion de cyclohexanol formé par rapport à la cyclohexanone (**Fig. 46**). Ce résultat est expliqué par le fait que l'or qui capte les électrons favorise la séparation de charge et donc permet d'augmenter la quantité de radicaux HO[•] produits qui favorisent la production de cyclohexanol. Cependant il apparaît que l'efficacité photocatalytique globale semble légèrement diminuée après dépôt d'or sur l'UV100. L'analyse semble montrer que si l'or favorise la séparation de charge et la formation de radicaux hydroxyles, il défavorise dans le même temps la désorption de la cyclohexanone, empêchant le renouvellement des espèces en surface et donc la poursuite de la réaction. Cette étude révèle à nouveau que les propriétés électroniques du matériau ne sont pas les seules à prendre en compte pour expliquer les effets de la modification sur la photocatalyse.

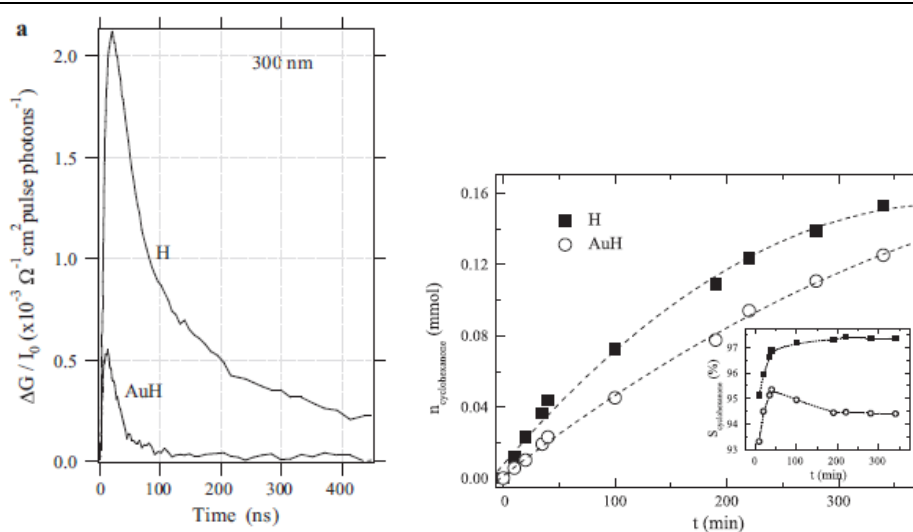


Fig. 46 À gauche : signaux TRMC du TiO₂ UV100 seul (H) et modifié par de l'or (AuH) obtenus en excitant à 300 nm. À droite : profil de la production de cyclohexanone par oxydation photocatalytique du cyclohexane, sous lumière UV. L'insert représente le ratio des quantités de cyclohexanone/cyclohexanol durant la réaction [90].

Dans la même optique d'amélioration de l'activité photocatalytique, des nanoparticules d'argent Ag ont été déposées par réduction radiolytique sur des TiO₂ commerciaux (P25 et ST01) [91]. Ici Ag a été déposé en diverses quantités sur le TiO₂ (0,5%, 1% et 2% en masse). La spectroscopie de réflectance diffuse montre que le dépôt d'Ag provoque un décalage du gap vers les basses énergies, signe d'une stabilisation de la bande de conduction du TiO₂. La TRMC réalisée sous irradiation UV (355 nm) montre que les signaux déclinent tous plus rapidement à court terme après modification, et que l'augmentation du déclin s'accroît lorsque la quantité d'argent déposé augmente. Ces résultats sont interprétés par le piégeage des électrons par les nanoparticules d'argent. De plus, dans le cas du P25 modifié, la valeur de I_{max} est supérieure à celle du P25 pur, ce qui suggère un nombre d'électrons générés plus important après modification. Il se peut alors que l'argent, irradié proche de sa bande de plasmon (400 nm) puisse également jouer le rôle d'un injecteur d'électron vers le TiO₂. L'effet n'est pas observé dans le cas du ST01, peut-être parce que les nanoparticules d'argent sur ce composé ont une taille plus grande, ou parce que la jonction Ag-TiO₂ est moins bien assurée. Dans le même temps le dépôt d'Ag semble

globalement améliorer l'efficacité photocatalytique de la réaction de dégradation du phénol sous lumière UV-Vis. En lien avec les résultats de TRMC, on peut en conclure que l'argent agit principalement comme un capteur d'électron qui favorise la séparation des charges, donc limite les recombinaisons, ce qui favorise la photocatalyse. Sous lumière visible, les matériaux modifiés présentent une activité légèrement meilleure à celle des matériaux non modifiés, sans doute en lien avec l'augmentation de l'absorption observée dans le visible, due cependant aux nanoparticules d'Ag principalement. En TRMC l'excitation à 532 nm ne donne pas de signal notable, ce qui permet simplement de conclure que l'argent ne transfère pas d'électron (à l'échelle du temps d'observation) vers le TiO₂. Une autre étude sur la modification de TiO₂ par des nanoparticules d'argent a été réalisée [92], et sera décrite dans le cadre de ce travail dans le prochain chapitre.

D'autres dépôts radiolytiques ont été réalisés : des nanoparticules de palladium (Pd) sur les échantillons commerciaux de la série Millennium – Crystal Global (PC10, PC50, PC100 et PC500) [33]. Cette modification ne semble pas modifier le gap mais augmente l'absorbance dans le domaine visible. L'effet de la modification par le Pd est divers sur les signaux TRMC (excitation à 355 nm) : le signal devient plus intense et décline beaucoup plus lentement dans le cas du PC10, est plus intense et décline légèrement plus lentement pour le PC50, à peu près identique dans le cas du PC100 et est plus faible et à déclin plus rapide dans le cas du PC500. En lien avec la TRMC, les tests de dégradation du phénol par photocatalyse sous irradiation UV montrent une amélioration par rapport au TiO₂ non modifié dans les cas du PC10 et du PC50, aucun effet dans le cas du PC100 et une détérioration dans le cas du PC500 (**Fig. 47**). Un lien direct ici semble pouvoir être fait entre la dynamique des porteurs de charge et la dégradation du phénol par photocatalyse : une augmentation de l'intensité et de la durée de vie du signal est reliée à une amélioration de l'efficacité en photocatalyse et inversement. Cependant, dans le cas de la réaction de dégradation de la rhodamine b, le lien n'est pas aussi immédiat puisque l'on observe une légère accélération de la réaction pour chacun des échantillons en irradiant par de la lumière UV-Vis et globalement aucun effet en irradiant par de la lumière visible. L'augmentation de I_{max} après dépôt de Pd dans le cas du PC10 et du PC50 est une observation assez originale de cette étude, et peut avoir plusieurs causes, comme l'injection d'électron dans le TiO₂ ou la capture de trous par le Pd. Cependant, il semble que pour ces deux échantillons, le dépôt de Pd favorise la séparation des charges et donc la photocatalyse.

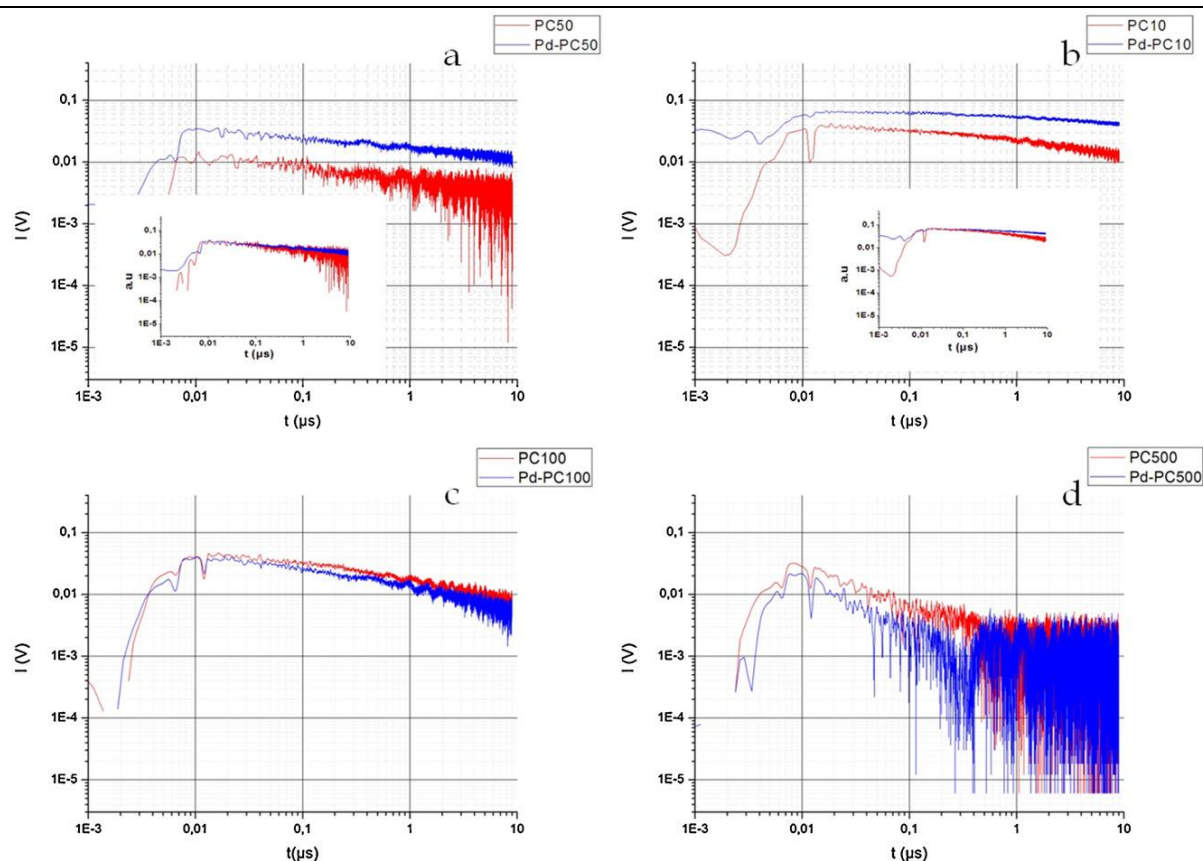


Fig. 47 Signaux TRMC des TiO₂ PC10, PC50, PC100 et PC500 purs et modifiés par du Pd. L'excitation a été réalisée à 355 nm [33].

Un des objectifs des recherches actuelles sur la modification du TiO₂ est d'augmenter l'efficacité photocatalytique en utilisant des matériaux moins coûteux. À ces fins, une étude portant sur le dépôt radiolytique de bismuth Bi zéro-valent a été réalisée [93] et sera décrite dans le prochain chapitre. Un autre objectif peut être d'accroître les effets en associant plusieurs modifications au TiO₂. Ainsi les échantillons de TiO₂ dopés à l'azote ont également été modifiés en y déposant du cuivre, par imprégnation du TiO₂ dopé dans une solution de nitrate de cuivre II Cu(NO₃)₂ [83], donnant lieu à des clusters Cu-O-Cu ou hydroxyde de cuivre en surface. Les signaux TRMC obtenus à 355 nm montrent que le dépôt de cuivre décroît encore l'intensité et le déclin du signal par rapport au dopage simple à l'azote (**Fig. 48**). Cela montre que comme l'azote, le cuivre sous forme de Cu-O-Cu se comporte comme un capteur d'électrons. Pour expliquer ce résultat, les auteurs proposent que le cuivre agisse comme un capteur d'électrons qui localise les charges et que le cuivre peut se comporter comme un co-catalyseur. Cela expliquerait aussi l'amélioration de l'efficacité photocatalytique qui a pu être observée en présence de Cu.

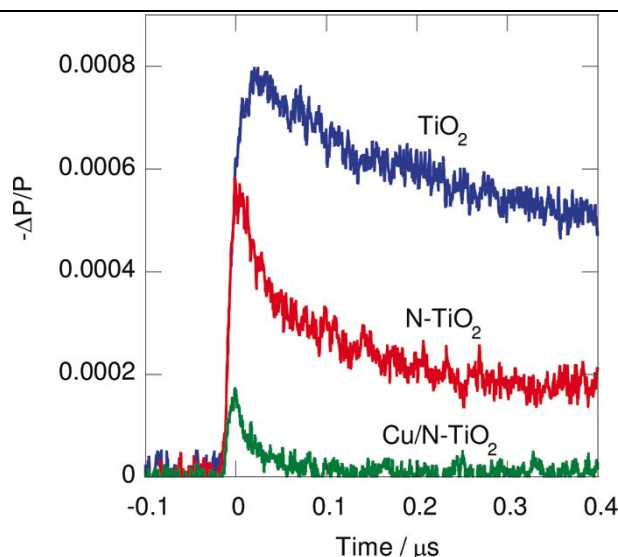


Fig. 48 Signaux TRMC enregistrés en excitant à 355 nm du TiO₂ ST01 pur, dopé à l'azote et du ST01 dopé modifié par du cuivre [83].

Les modifications peuvent aussi consister à réaliser un dépôt bimétallique sur le TiO₂. Le P25 a ainsi été modifié par des nanoparticules bimétalliques or-cuivre, Au-Cu [94]. Pour comparaison, des dépôts de nanoparticules de cuivre et d'or seules ont également été réalisés, et le composé bimétallique Au-Cu, qui prend la forme d'un alliage, a été réalisé en deux proportions : 1:1 et 1:3 (Au:Cu) en masse. Les spectres des composés obtenus par réflectance diffuse montrent à la fois un décalage du gap vers le rouge et une augmentation de l'absorbance en lumière visible. Une large bande d'absorption, qui est attribuée aux bandes de plasmon du cuivre et de l'or, est observée entre 550 et 750 nm pour chaque P25 modifié. Les signaux TRMC enregistrés en excitant à 355 nm montrent une augmentation des déclins des signaux après modification du P25. Ce déclin, qui s'avère plus rapide dans le cas de l'alliage Au-Cu, est attribué à une capture d'électrons par les nanoparticules métalliques. On note également que la valeur de I_{max} est augmentée dans le cas du P25 modifié par du cuivre, ce qui suggère une augmentation du nombre d'électrons générés probablement grâce à une injection d'électrons du cuivre vers le P25. Dans le même temps, les tests photocatalytiques réalisés sur la réaction de dégradation du phénol sous illumination UV montrent une amélioration de la vitesse de réaction pour les échantillons modifiés (Fig. 49). Il apparaît que le composé modifié par du cuivre pur est plus efficace que le P25 modifié par l'or. La plus grande amélioration est obtenue avec le P25 modifié par les alliages Au-Cu. Des résultats similaires sont obtenus dans le cas de la dégradation de la rhodamine b sous irradiation UV. Le même lien entre TRMC et photocatalyse peut être fait que dans le cas des modifications par le Pt et l'Ag, et on peut noter aussi que l'alliage Au-Cu, qui semble être le capteur d'électrons le plus efficace d'après les résultats de TRMC, est aussi celui qui améliore le plus l'efficacité photocatalytique. Enfin, en dépit des bandes d'absorption observées en lumière visible, aucun signal TRMC n'a été observé à 532 nm et aucune amélioration de la photocatalyse n'a été observée sous lumière visible. On peut en conclure qu'aucun transfert d'électron n'a lieu des nanoparticules vers le TiO₂ en excitant dans le visible à l'échelle de temps des mesures de TRMC.

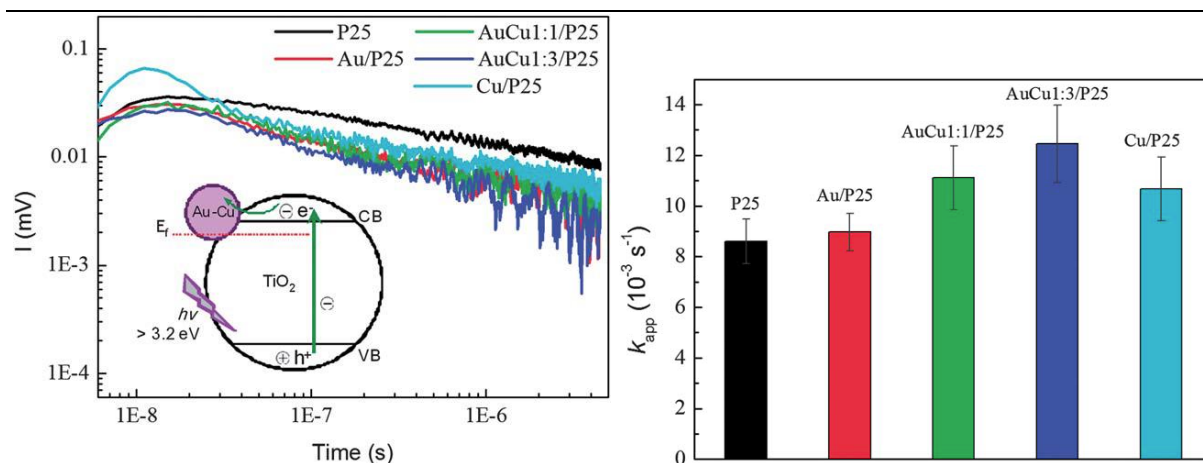


Fig. 49 À gauche : signaux TRMC du P25 pur et modifié par des nanoparticules de Cu, Au et Cu-Au obtenus en excitant à 355 nm. À droite : constantes cinétiques apparentes de premier ordre de la réaction de dégradation du phénol par photocatalyse sous lumière UV pour ces mêmes composés [94]

4. Synthèse

Que ce soit en volume ou en surface, la modification du TiO₂ par des composés, métalliques particulièrement, semble en général avoir un effet négatif sur les signaux TRMC. Une des premières raisons peut être que ces composés agissent comme des impuretés, donc des centres de recombinaison des paires électrons-trous. Cependant l'ajout de défauts au sein de la structure du matériau induit aussi l'apparition de niveaux d'énergie intermédiaires qui permettent de réaliser des transitions de plus basses énergies et donc de sensibiliser le TiO₂ en lumière visible. L'exemple du dopage à l'azote montre que cela peut permettre d'activer le matériau pour la photocatalyse en lumière visible.

Le dépôt de nanoparticules métalliques semble en général avoir un effet négatif sur le déclin des signaux TRMC attribués à la capture des électrons par ces nanoparticules. Cet effet n'est pas nécessairement néfaste pour la photocatalyse puisque ces nanoparticules peuvent favoriser ainsi la séparation de charges et limiter les recombinaisons de paires électron-trou. Elles peuvent éventuellement agir comme des co-catalyseurs et participer directement au processus photocatalytique. Certaines nanoparticules semblent agir également comme des donneurs d'électrons. Une exception a toutefois été observée dans le cas du Pd pour lequel un allongement de la durée de vie et de l'intensité du signal TRMC a pu être observé.

L'association du TiO₂ avec d'autres semi-conducteurs démontre également une forte interaction entre les deux. Si le semi-conducteur en question absorbe dans le domaine de la lumière visible, il est possible ensuite de sensibiliser indirectement le TiO₂ par injection d'électrons du semi-conducteur sensible à la lumière visible vers le TiO₂. Les études TRMC montrent que I_{max} en fonction de la longueur d'onde d'excitation suivent à peu près le spectre d'absorption du semi-conducteur et prouve que l'efficacité d'injection d'électrons est directement liée au nombre de photons absorbés. Pour que l'injection d'électrons ait lieu, il faut que la bande de conduction du semi-conducteur sensibilisateur soit supérieure en énergie à celle du TiO₂. Mais comme le montre l'étude du système TiO₂/CuInS₂ cette condition est non suffisante, puisque dans ce cas les recombinaisons interfaciales semblent

trop importantes et un composé intermédiaire pour transférer les électrons devient nécessaire.

IV. TiO₂ dans les cellules solaires à pigment photosensibles

La sensibilisation du TiO₂ par des colorants a pour but de rendre le TiO₂ actif à la lumière solaire. Ce système a des applications dans les cellules à pigments photosensibles pour des applications photovoltaïques. La TRMC est utile pour observer l'injection d'électrons, mais également permet de mieux comprendre ces mécanismes en évaluant l'efficacité de ce transfert, en déterminant la longueur de diffusion des charges générées dans le colorant excité. On peut distinguer plusieurs sensibilisateurs : les colorants à bases de complexe de ruthénium, utilisés initialement dans les cellules de Grätzel [36], les dérivés de porphyrines complexées ou non avec un métal, et les polymères semi-conducteurs. De récentes études portent sur l'utilisation de perovskites.

1. Sensibilisation par un colorant à base de ruthénium

Les cellules Grätzel étant initialement composées de TiO₂ modifiés par des colorants à base de ruthénium, ce type de système a naturellement été étudié en TRMC. Salafsky *et al.* ont imprégné du P25 avec le colorant cis-bis-(isocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthénium(II), aussi appelé N3 [60]. Les cellules solaires à pigments photosensibles contenant un médiateur redox, les études TRMC ont été réalisées en présence du couple I₃⁻/I⁻, qui permet de réduire le cation colorant formé après excitation, et ainsi régénérer le système. Les signaux micro-onde ont été enregistrés soit en lumière blanche en irradiation continue, soit sous lumière pulsée à 530 nm. Dans les deux cas, en l'absence de colorant, aucun signal n'est observé alors qu'un signal est présent avec colorant, ce qui prouve qu'il y a injection d'électrons vers le P25. En illumination continue, après extinction comme en irradiation pulsée, le déclin du signal à haute intensité suit une loi bi-exponentielle avec des constantes de temps de l'ordre de 100 ms et 1 s. En irradiation continue, un signal n'est observable qu'en présence d'iode (le médiateur redox) et à basse énergie le déclin devient mono-exponentiel, avec un temps de demi-vie inchangé. Le passage d'un déclin mono à un déclin bi-exponentiel viendrait de la réduction des ions I₃⁻ par les électrons libres qui se produirait à haute énergie. Les résultats obtenus en lumière pulsée sont à peu près identiques pour des échantillons non-agglomérés, ce qui montre que les joints de grain n'ont *a priori* pas d'influence sur les déclins de charge ici. Enfin une expérience réalisée dans une solution d'éthanol sans médiateur redox permet d'observer les recombinaisons entre les électrons libres et le cation colorant formé après excitation. Celles-ci s'opèrent à une échelle de temps de l'ordre de 10 µs. Ces résultats ont permis d'observer la très grande durée de vie des électrons libres dans le P25 en présence de médiateur redox, ce qui peut expliquer le bon rendement de production de courant de ce type de cellule photovoltaïque. Cependant ces études sont insuffisantes selon les auteurs pour établir clairement le mécanisme de transport de charges dans ces systèmes.

Une des principales finalités de l'utilisation de la TRMC est d'évaluer l'efficacité d'injection d'électron du colorant, vers le TiO₂, ce qui va grandement jouer sur le rendement de production de courant des potentielles cellules solaires. La TRMC présente notamment l'avantage d'être une méthode sans contact qui permet d'éviter toute perturbation du système due à la mise en contact avec des électrodes. De plus, contrairement aux méthodes d'absorption transitoire, elle permet d'observer directement les électrons dans le TiO₂. De ce fait, la TRMC semble être un moyen adéquat pour évaluer le rendement d'injection d'électron. Katoh *et al.* ont ainsi étudié l'efficacité d'injection de charge par TRMC dans de nombreux systèmes. L'un d'eux a porté sur des nanoparticules de TiO₂ anatase de différentes tailles (20 et 300 nm), qui ont été sensibilisées par divers colorants : le colorant à base de ruthénium N719 (cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II)) et deux dérivés de la coumarine synthétisés au laboratoire [71]. L'excitation a été réalisée à 300 et 500 nm. Les signaux normalisés pour les TiO₂ imprégnés de dérivés de coumarine montrent les mêmes profils de déclin que le TiO₂ seul excité à 300 nm, quelle que soit la longueur d'onde d'excitation (**Fig. 50**). Selon les auteurs, lors de l'excitation directe du TiO₂ à 300 nm, les trous générés se localisent en surface du matériau, ce qui expliquerait le même profil de déclin en excitant à 500 nm, où les électrons libres sont générés indirectement dans le TiO₂ et les trous sont formés dans le colorant. L'intensité des signaux en fonction de l'énergie d'excitation présente à nouveau les mêmes profils pour les échantillons purs et imprégnés (**Fig. 50**). Dans le cas des nanoparticules de taille 300 nm, l'intensité est constante à basse énergie, alors qu'elle est croissante à basse énergie avec les nanoparticules de 20 nm. L'efficacité d'injection d'électron a ensuite été évaluée à environ 100% pour les nanoparticules de 20 nm imprégnées, et allant de 30 à 55% dans le cas des nanoparticules imprégnées de 300 nm. Les grandes nanoparticules possèdent une plus faible surface et donc moins de sites d'adsorption pour le colorant. Pour une même concentration en colorant, cela favorise l'agglomération de celui-ci en surface du TiO₂, ce qui s'est montré être défavorable au rendement des cellules solaires, et se confirme dans cette étude, car s'avère nuisible à l'injection d'électron. *La méthode d'évaluation du rendement d'injection de charge est détaillée dans la partie VI de ce chapitre.*

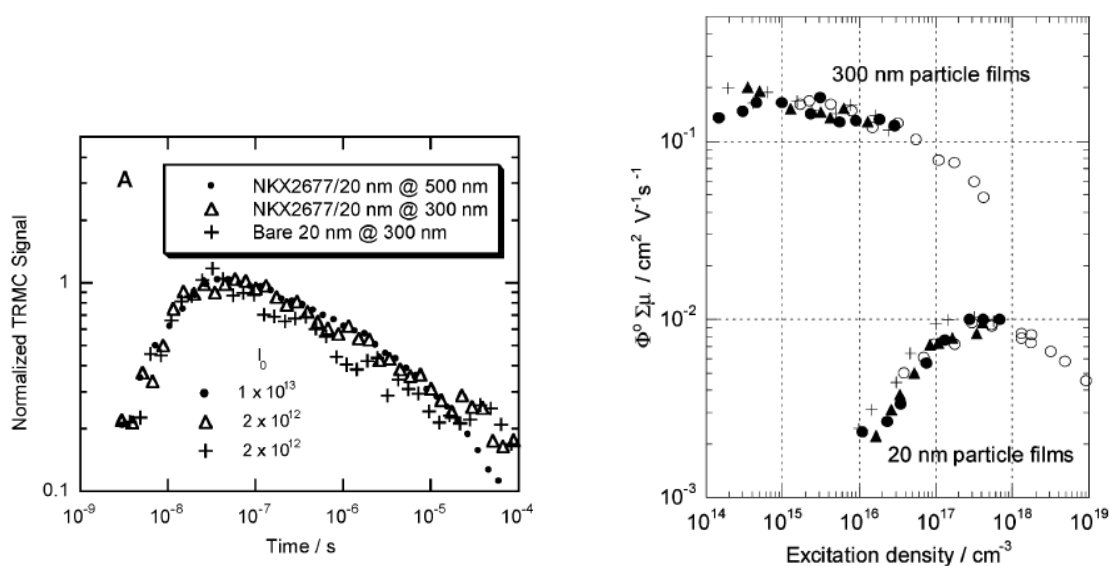


Fig. 50 À gauche : signaux TRMC obtenus pour des films d'anatase de 20 nm purs et modifiés par un colorant dérivé de la coumarine, en excitant à 300 et 500 nm. À droite : dépendance de l'intensité des signaux TRMC en fonction de l'énergie d'excitation pour les nanoparticules de 20 et 300 nm purs (cercles ouverts), imprégnés de N719 (cercles fermés) et de dérivé de coumarine (triangles) [71].

Parmi les autres colorants, le trithiocyanate(4,4',4''-tricarboxy-2,2':6',2''-terpyridine), aussi appelé « colorant noir » ou « *black dye* » a été imprégné sur un film de TiO₂ commercial (Solaronix) et comparé au même TiO₂ imprégné du colorant N3 [95]. En TRMC, l'excitation est faite à 665 nm. L'intensité du signal divisée par l'énergie d'excitation croît avec l'énergie dans la gamme étudiée, indiquant que le remplissage des pièges se fait efficacement. Le rendement d'injection d'électron est évalué à 0,4 pour ce colorant. Il est évalué à 0,35 par spectroscopie d'absorption transitoire à 532 nm, ce qui donne un bon accord entre les deux méthodes. Grâce à la valeur obtenue à l'air en TRMC, les auteurs ont évalués par spectroscopie d'absorption transitoire dans le proche infrarouge le rendement d'injection d'électrons dans divers solvants. Il apparaît que celui-ci est plus élevé dans un solvant que dans l'air. L'acétonitrile est le plus efficace des solvants testés. Cela vient probablement d'un effet de solvatochromisme qui stabilise l'état excité du colorant et facilite donc le transfert d'électrons. Les études sur des films de TiO₂ imprégnés de N719 ont été approfondies en étudiant l'effet de la concentration en colorant [96]. La variation de la concentration est obtenue en faisant varier la concentration en colorant de la solution dans laquelle le TiO₂ est immergé pour l'imprégnation. La quantité de colorant adsorbé sur le TiO₂ est alors quantifiée en re-dissolvant le N719 et en enregistrant le spectre d'absorption UV-Vis de la solution ainsi obtenue. Le résultat montre un profil d'absorption typique d'une isotherme de Langmuir. De plus les spectres d'absorption du système N719/TiO₂ ne changent pas d'allure (Fig. 51), indiquant qu'aucun processus d'agglomération ne se produit. Les signaux TRMC sont enregistrés en excitant à 524 nm, au maximum de la bande d'absorption du N719 adsorbé sur le TiO₂. Le maximum du signal par unité de photon absorbé ne varie pas en fonction de la concentration en colorant (Fig. 51). Cela montre d'abord que d'une part, ni le rendement d'injection d'électrons du N719 vers le TiO₂, ni la quantité de pièges en surface du TiO₂, ne sont influencés par la concentration en colorant. En revanche le déclin du signal est beaucoup

plus lent à basse concentration en colorant ce qui montre que l'adsorption de colorant perturbe la réactivité des électrons dans le TiO₂. La courbe de I_{max} divisée par le nombre de photons absorbés en fonction de E montre la même allure en cloche pour toutes les concentrations, ce qui confirme que le rendement d'injection d'électron ne dépend pas ici de la concentration. Ces résultats sont contradictoires avec d'autres expériences réalisées qui montraient que l'augmentation de la charge en colorant favorisait l'agglomération et nuisait au rendement d'injection d'électron. Les raisons de cette différence peuvent s'expliquer par la méthode de dépôt qui diffère quelque peu de celle effectuée pour la préparation de cellules solaire et qui limiterait l'agglomération.

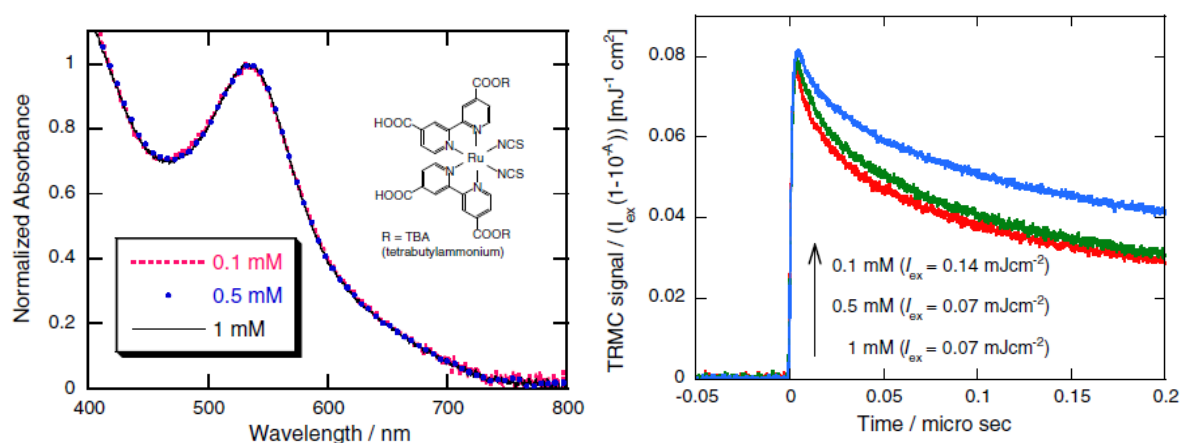


Fig. 51 À gauche : spectres d'absorption normalisés de TiO₂ imprégné à divers concentrations de colorant N719. À droite : signaux TRMC de ces échantillons obtenus en excitant à 524 nm [96]

Un des problèmes liés au développement de cellules solaires à pigments photosensibles est la difficulté d'encapsulation de l'électrolyte liquide. Pour remédier à ce problème, une cellule solaire dont l'électrolyte est réduit à un film stable à la surface des nanoparticules a été réalisée [46]. La cellule obtenue est constituée de TiO₂ imprégné de colorant N719 surmonté d'une couche d'électrolyte quasi-solide, la cellule étant fermée entre deux plaques de verre FTO. L'électrolyte est constitué d'iodure de lithium LiI, de diiode et de 4-t-butylpyridine (TBP). Cette cellule a été caractérisée par des mesures de courant-tension (I - V) sous illumination par une lampe solaire. Les résultats montrent une baisse du rendement de la cellule à haute intensité d'illumination. La raison la plus probable est une saturation du transport des charges positives générées vers la contre électrode. Le photo-courant de cette cellule est globalement plus bas que dans le cas des cellules à électrolytes classiques, sans doute à cause d'une couverture incomplète du TiO₂ sensibilisé par l'électrolyte. Cependant un photo-courant est observé, ce qui montre que le transport des charges est possible dans ce système à électrolyte sans solvant, probablement via le réseau d'ions triiodures de l'électrolyte. Les mesures TRMC ont été réalisées en excitant à 532 nm, et en connectant la cellule à des électrodes pour imposer un potentiel au système. Le maximum du signal TRMC n'est pas affecté par le potentiel appliqué, mais la durée de vie du signal augmente lorsque le potentiel appliqué diminue, jusqu'à un potentiel de -0,6 V, potentiel pour lequel le photo-courant est minimal. Les auteurs en concluent que la dépendance du déclin avec le potentiel est limitée par l'injection d'électrons au contact avant de la cellule. Un système constitué simplement du TiO₂ sensibilisé sur plaque de

quartz a ensuite été étudié en TRMC. Il apparaît aussi qu'en réalisant un dépôt d'électrolyte, la durée de vie du signal est considérablement rallongée, bien plus qu'en déposant de l'éthanol ou de l'éthanol avec du TBP, et ce d'autant plus que la concentration est augmentée. Le TPB doit probablement diminuer la quantité de charges positives en surface, ce qui limiterait les captures d'électrons en surface. L'ajout de LiClO₄ sur le TiO₂ a peu d'effet sur le déclin, ce qui suggère que l'effet du dépôt d'électrolyte sur le signal n'est pas le fait de la présence de lithium mais de la présence du couple I₂/I⁻, probablement par la réduction rapide du cation colorant par l'iode qui minimise les recombinaisons électron/cation colorant. Ce résultat est en accord avec des mesures d'absorptions transitoires qui avaient observé une accélération de la relaxation du cation colorant avec la concentration en iode.

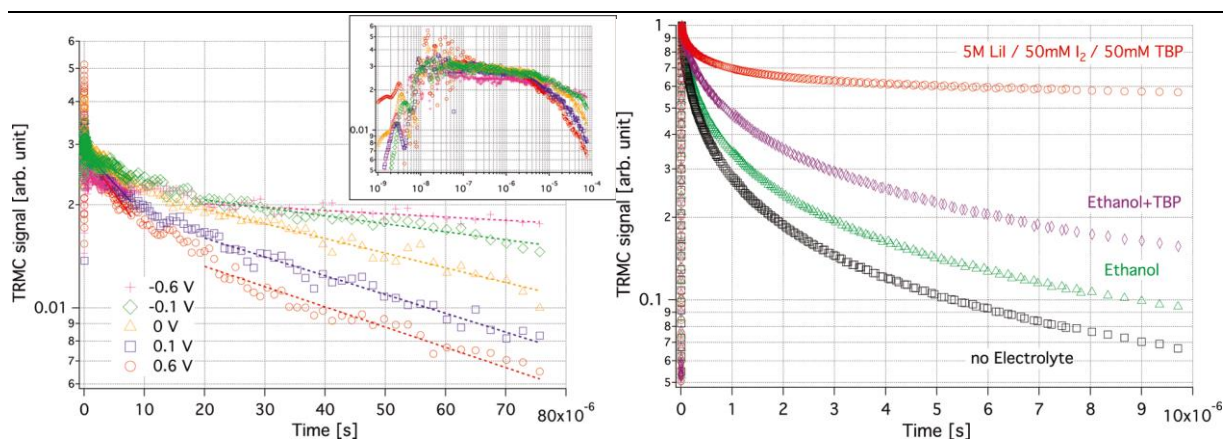


Fig. 52 À gauche : signaux TRMC de la cellule solaire à électrolyte quasi-solide à différents potentiels (excitation à 532 nm). À droite : signaux TRMC du TiO₂ sensibilisé par du N719 seul sur plaque de quartz, après imprégnation d'éthanol, d'éthanol avec TBP et d'électrolyte complet [46].

Le couple redox médiateur I₃⁻/I⁻ permet à la fois de régénérer le colorant et de limiter les recombinaisons de charges à l'interface TiO₂/colorant. Cependant, la grande différence de potentiel entre le médiateur redox et le colorant a un impact négatif sur le rendement des cellules solaires. Une étude cherche à caractériser par TRMC des cellules avec différents médiateurs redox [97]. Le système étudié est à base de TiO₂ imprégné de N719, et l'excitation de l'échantillon se fait à 532 nm. Parmi les médiateurs étudiés, les couples hydroquinone/benzoquinone et ferrocénium/ferrocène ont pour effet d'accélérer le déclin du signal TRMC du TiO₂. L'ajout d'acide chénodésoxycholique n'a pas d'influence en présence de quinone, probablement à cause de la formation d'un complexe stable entre une des espèces redox et le TiO₂. En revanche l'ajout de cet acide avec le ferrocène augmente la durée de vie du signal et ce d'autant plus que l'acide est concentré, faisant de ce système un candidat potentiel pour les cellules photovoltaïques. Le traitement par le complexe de cobalt [Co(III/II)(bpy)₃(PF₆)_{3/2}] ralentit le déclin des signaux TRMC par rapport au système sans électrolyte. De même que pour le cas de l'électrolyte à base d'iode, le ralentissement du déclin est dû à la capacité du complexe de cobalt à réagir rapidement avec le cation colorant formé et à sa faible efficacité de réaction avec les électrons libres dans le TiO₂. De plus l'ajout d'acide chénodésoxycholique au couple Co(III)/Co(II) augmente encore la durée de vie du signal, ce qui fait de cet électrolyte un candidat naturel pour une utilisation en cellules solaires, mais à condition que ces propriétés de transport

de charges positives soit également bonnes, ce qui ne peut être vérifié directement par TRMC.

Dans l'étude des TiO₂ étudiés sous forme de films et de poudres [77], les échantillons ont également été sensibilisés par du N719. L'excitation à 355 nm montre que l'amplitude du signal n'est pas affectée par cette modification, mais le signal apparaît plus lent à court terme, et plus rapide à long terme comme le montre la **Fig. 53** sur les films de TiO₂. En excitant à 532 nm, un signal n'est observé que pour les échantillons sensibilisés, preuve de l'effet de sensibilisation et d'injection d'électrons dans le TiO₂. Les signaux des échantillons en films ou en poudres ont une allure similaire, avec cependant un déclin initial légèrement plus rapide et une plus grande amplitude pour les échantillons sur film. Les signaux plus intenses suggèrent que le colorant se fixe mieux sur le TiO₂ en film par rapport au TiO₂ en poudre. Les similarités des déclins entre le film et la poudre montrent que les joints de grains n'ont pas d'influence sur le transport de charges en excitant à 532 nm. Les déclins entre 1 μ s et 100 μ s sont similaires en excitant à 532 nm ou à 355 nm, ces déclins sont attribués à une relaxation entre le cation colorant et les électrons libres et suggèrent une interaction entre les trous et les molécules de colorant adsorbés en excitant à 355 nm.

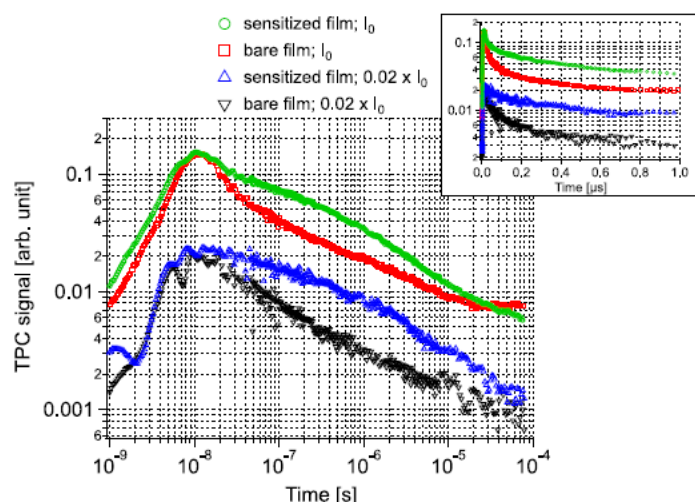


Fig. 53 Signaux TRMC du film de TiO₂ sensibilisés par du N719, en excitant à 355 nm [77].

La sensibilisation efficace par les colorants du TiO₂ permet une étude approfondie de la dynamique des porteurs de charge. Ainsi, les études TRMC en cavité résonante et cellule ouverte se sont poursuivies en imprégnant du pigment N3 au TiO₂ nanocristallin [45]. En excitant à 300 nm, la TRMC donne des résultats identiques, les auteurs ont donc comparé les signaux de l'échantillon pur excité à 300 nm, et l'échantillon imprégné excité à 550 nm. En cellule ouverte, les signaux TRMC présentent les mêmes déclins. De même en cavité résonante, les paramètres d'ajustement du modèle RLC donnent également des profils identiques dans les deux cas. Les auteurs ont alors comparé les déclins à des signaux d'absorption transitoire donnant des informations sur les recombinaisons électron-cation. Le déclin du signal d'absorption transitoire observé est alors 4 ordres de grandeur plus lent que le signal TRMC. En excitant à 550 nm, le colorant est excité et les électrons sont ensuite injectés dans le TiO₂. Les trous sont ainsi générés dans le colorant.

La faible influence observée sur le déclin des signaux TRMC indique que les trous ne contribuent pas à la photoconductance dans le cas du TiO₂, conformément aux observations faites généralement. De plus, comme le rapport I_{max}/E est identique en excitant dans l'UV et dans le visible, les auteurs en concluent que le rendement de génération d'électrons libres η est identique dans le cas du composé imprégné de colorant et non imprégné, ce qui suggère un rendement d'injection d'électron du colorant vers l'anatase proche de 1 et confirme d'autres études sur ce système.

Une autre étude plus fondamentale s'est basée à la fois sur des expériences et des calculs théoriques de permittivité et de réflexion micro-ondes pour étudier un système constitué de TiO₂ déposé sur un film de FTO, sensibilisé par du N719 et en présence du couple médiateur I₃⁻/I⁻ [41]. Dans cette étude, l'excitation du TiO₂ est supposée modifier la permittivité complexe du matériau, et pas seulement sa conductivité. L'étude consiste expérimentalement à mesurer simultanément la réflectance micro-ondes en régime permanent et le photovoltage sous irradiation laser continue à 530 nm. Elle est complétée par des mesures d'impédance sous illumination en circuit ouvert (donnant la conductivité en fonction du potentiel en circuit ouvert), des mesures d'absorbance dans le proche infra-rouge (donnant la concentration en électron piégés) et des mesures d'*intensity-modulated photovoltage spectroscopy* (IMVS, donnant le temps de relaxation des électrons libres en mesurant la réponse du photo-voltage à une faible modulation de l'illumination). À partir de leur modèle et des expériences, les auteurs ont séparé les contributions aux signaux micro-onde des électrons libres et des électrons piégés. Les résultats de cette analyse montrent notamment que, surtout à basse intensité d'excitation, la réflexion micro-onde est principalement due aux électrons piégés. La contribution des électrons libres ne se fait sentir que lorsque l'intensité d'irradiation est suffisamment élevée. La mobilité des électrons est évaluée à 10⁻⁵ m².V⁻¹.s⁻¹, valeur faible mais compatible avec la présence d'un électrolyte et avec le fait que ce sont des électrons piégés qui sont observés. Les auteurs pointent également le fait qu'en mesure de TRMC pour l'étude de TiO₂ photo-sensibilisés, où l'intensité d'irradiation est relativement élevée, ce sont principalement les électrons piégés qui sont observés et surtout que la réponse micro-onde n'est pas trouvée nécessairement proportionnelle au nombre d'électrons créés.

2. Sensibilisation du TiO₂ par des dérivés de porphyrine

Un nombre conséquent d'études a porté sur la sensibilisation du TiO₂ par des porphyrines et ses dérivés. Certaines études portent sur des porphyrines non complexées avec un métal, comme la 5,10,15,20-tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrine, notée H₂TPPC [98]. À ces fins, un film de TiO₂ de type anatase a été réalisé sur du quartz puis imprégné par une double couche de porphyrine. La TRMC a été réalisée en excitant à 300 nm et entre 420 et 700 nm. À 300 nm, les déclins du TiO₂ seul et sensibilisé sont similaires, et sont attribués au piégeage et à la relaxation des charges au sein du TiO₂. Contrairement à une autre étude avec le N719 [77], aucune interaction entre la porphyrine et les trous du TiO₂ n'est observée. En excitant en lumière visible, le déclin du signal est d'abord plus rapide dans les premières μ s, puis plus lent, durant jusqu'à quelque ms. L'évolution du

signal divisé par le nombre de photons incident à 50 ns et 500 ns après le pulse est étudiée en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Après 50 ns, le spectre obtenu n'a pas de structure apparente, alors qu'à 500 ns, le spectre se rapproche de l'allure du spectre d'absorption de la porphyrine (**Fig. 54**). Cela est attribué au fait que l'on a deux chemins de formation des électrons dans le TiO₂ : par excitation directe sub-bandgap de l'anatase ou par injection d'électron de la porphyrine vers le TiO₂. Le premier processus conduit à la formation de paires électrons-trous qui se recombinent rapidement, le deuxième est le résultat d'une séparation de charge interfaciale qui induit un signal qui décline plus lentement, par recombinaison à l'interface TiO₂/porphyrine. Le retard de ces recombinaisons interfaciales serait peut-être dû au temps de diffusion des charges aux interfaces. L'excitation du TiO₂ seul dans le visible, conduit à un signal faible, qui décline très rapidement (**Fig. 54**). En pondérant et en soustrayant les signaux des TiO₂ purs et imprégnés, on obtient des signaux à longue durée de vie dont le spectre d'action TRMC suit très bien le spectre d'absorption de la porphyrine. Sachant que suivant la longueur d'onde d'excitation, les niveaux excités dans la porphyrine sont différents (états S₁ ou S₂), cela montre que l'injection d'électrons ne dépend pas de l'état excité de la porphyrine. Cela montre que l'inter-conversion entre l'état S₁ et S₂ est très rapide et que l'injection ne se produit pas depuis l'état triplet T de la porphyrine, puisque celle-ci devrait se produire au bout de quelques ms, ce qui aurait pour conséquence une augmentation du signal TRMC à ce moment, ce qui n'est pas le cas.

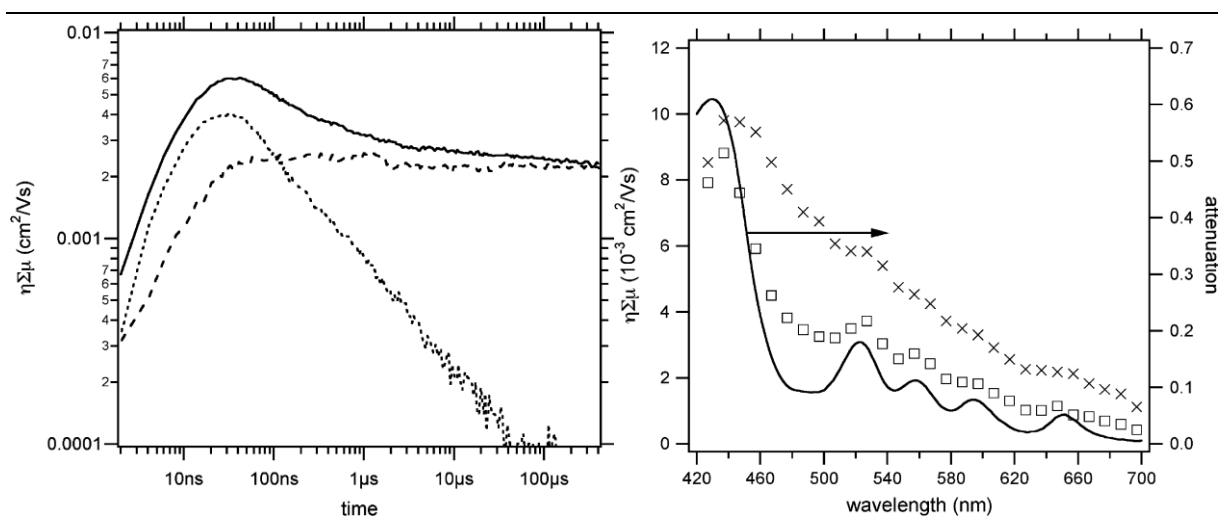


Fig. 54 À gauche : signaux TRMC du TiO₂ modifié par le H₂TTPC (traits pleins), du TiO₂ seul (ligne de points) et de la soustraction pondérée des deux signaux (lignes pointillées), enregistrée en excitant à 524 nm. À droite : Spectre d'absorption (d'« atténuation ») du système porphyrine/TiO₂ (traits pleins) et valeurs des intensités des signaux TRMC au bout de 50 ns (croix) et 500 ns (carrés) en fonction de la longueur d'onde d'excitation [98].

Le schéma de la **Fig. 55** récapitule les mécanismes électroniques et les interactions pouvant avoir lieu entre le TiO₂ et la porphyrine. Le rendement quantique de conversion de photons absorbés par la porphyrine à 430 nm en électrons libres est évalué à 1%. Cela amène à la conclusion que les électrons dans la porphyrine sont diffusés et injectés dans le TiO₂ sur une distance de quelques angströms, soit une ou deux monocouches (la couche a une épaisseur d'environ 60 nm).

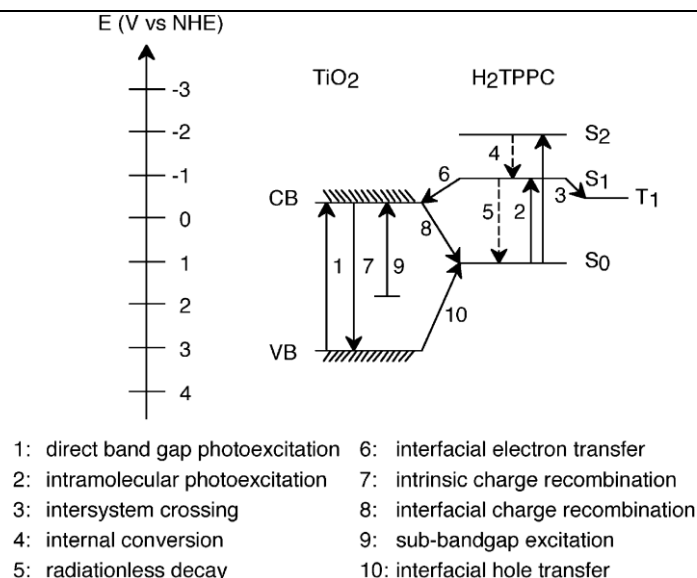


Fig. 55 Schéma des interactions possibles entre le TiO₂ et la porphyrine H₂TPPC adsorbée à sa surface [98].

Pour approfondir l'étude du TiO₂ sensibilisé par des porphyrines, des nanoparticules d'anatase ont été sensibilisées par la porphyrine H₂TPPC [78]. Les auteurs ont pu observer qu'en excitant les nanoparticules sensibilisées en lumière visible, le déclin du signal TRMC obtenu et son comportement avec l'énergie sont identiques au déclin du signal des nanoparticules seules excitées en lumière UV. De plus, le comportement avec l'énergie d'excitation, *i.e.* en fonction du nombre d'électrons injectés par particule est le même à toute longueur d'onde d'excitation : on observe une transition lorsque l'on dépasse un électron libre créé par particule. Ces résultats indiquent que les électrons libres créés directement au sein du TiO₂ et ceux injectés depuis la porphyrine ont les mêmes mobilités, et sont en accord avec un mécanisme de déclin des signaux par diffusion inter-particules des électrons au sein du matériau. Le déclin via un mécanisme de recombinaisons électron/cation porphyrine n'est pas observé probablement parce que ce phénomène se produit à des temps trop longs par rapport aux autres phénomènes de déclins. Il faut noter aussi qu'un faible rendement d'injection d'électrons a été trouvé dans cette étude, sans doute à cause d'un mauvais contact entre le TiO₂ et la porphyrine ou simplement l'agglomération de celle-ci.

Pour améliorer l'efficacité de transfert de charge, le TiO₂ a été sensibilisé par la porphyrine H₂TPPC modifiée par un métal, le Zn et le Pd [99]. L'ajout de palladium augmente notablement l'absorbance du matériau à 430 nm (bande de Soret). La TRMC enregistrée en excitant à cette longueur d'onde ne donne aucun signal pour le colorant seul, un signal faible pour le TiO₂ seul mais donne un signal intense pour le TiO₂ sensibilisé, ce qui prouve qu'il y a injection d'électrons du colorant excité vers le TiO₂. Par rapport au signal du H₂TPPC, l'ajout de Zn a pour effet d'augmenter légèrement l'intensité du signal. En revanche, après ajout de Pd, le signal devient considérablement plus intense, avec un temps de montée très grand, de quelques μ s, bien plus long que la durée du pulse d'excitation (3 ns). Le spectre d'action TRMC suit bien le spectre d'atténuation des échantillons. Le rendement de conversion de photons absorbés en électrons libres à 430 nm diminue avec l'énergie d'excitation et atteint 12 % pour la plus basse énergie. Pour expliquer le signal intense à long temps de montée avec le Pd, les

auteurs évoquent des effets quantiques : la présence du Pd au cœur de la porphyrine favoriserait le croisement inter-système vers l'état triplet et la phosphorescence du matériau par effet d'atome lourd, ce qui favorise aussi la diffusion des électrons triplets au sein de la porphyrine via un mécanisme de type Förster. Les auteurs n'excluent pas non plus l'hypothèse que la présence de Pd puisse favoriser le transfert de charge à l'interface. À partir de simulations Monte Carlo de la diffusion d'excitons à l'état triplet au sein de la porphyrine, de leur annihilation et de séparation de charges [100], les auteurs ont obtenu une bonne correspondance en temps et en intensité avec le temps de montée des signaux TRMC. Ces résultats sont en accord avec un temps de diffusion relativement long, une durée de vie des excitons supérieure à 10 μ s et un rendement d'injection d'électrons de 0,44.

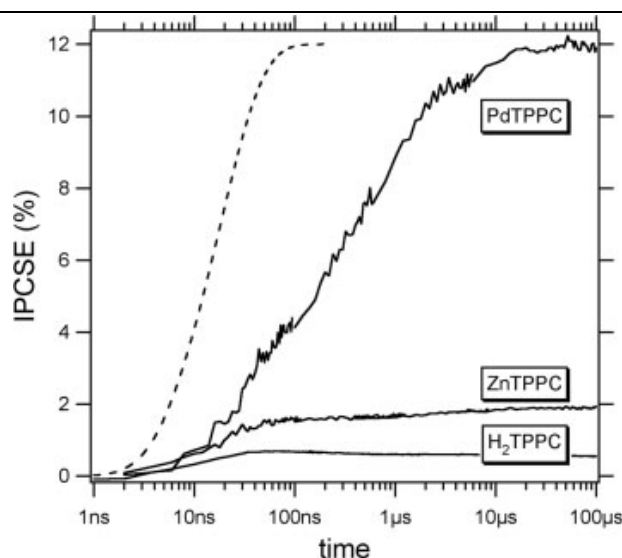


Fig. 56 Signaux TRMC du TiO₂ sensibilisé par la porphyrine H₂TPPC sans métal, avec Zn (ZnTPPC) et avec Pd (PdTPPC). La courbe en traits pointillés représente l'intensité du signal intégrée durant le pulse convolué avec le temps de réponse du système [99].

D'autres porphyrines ont été déposées sur du TiO₂ : la *meso*-tétraphenylporphyrine (ou TPP) et son équivalent substitué par des groupements éthyles, la *meso*-tetra(4-ethylphenyl)porphyrine (TEPP) [101]. Les spectres d'absorption des deux porphyrines déposées sur quartz ont à peu près la même allure, mais des mesures de déclin de fluorescence montrent une forte inhibition de la fluorescence de la TPP par rapport à la TEPP. Or la durée de vie de fluorescence est un paramètre impliqué dans le mécanisme de diffusion des excitons dans les molécules. La longueur de diffusion des excitons dans la TPP doit donc être plus faible et l'injection d'électrons dans le TiO₂ moins efficace. Ce résultat se vérifie en TRMC, le rendement quantique de séparation de charges en excitant à 430 nm est évalué à 1,2 % dans le cas du TiO₂ sensibilisé par la TPP et de 6,2 % en sensibilisant par la TEPP. En faisant varier l'épaisseur du film de TEPP déposé sur le TiO₂, le rendement de séparation de charge suit une loi tout à fait modélisable à partir des équations de diffusion stationnaire : en irradiant directement le colorant, le rendement augmente d'abord avec l'épaisseur d'échantillon jusqu'à atteindre un maximum avant de diminuer (Fig. 57). Cela s'explique par le fait que le nombre de photons absorbés, donc arrivant en surface du matériau augmente avec l'épaisseur, puis lorsque le film devient

trop épais, la diffusion limite le nombre d'électron arrivant à l'interface. De cette modélisation, l'efficacité d'injection d'électrons a été évaluée à 0,37, ce qui est assez faible. La méthode de détermination du rendement d'injection de charge et de la longueur de diffusion est détaillée en partie VI de ce chapitre. Les meilleures propriétés de diffusion des excitons dans le TEPP proviennent sans doute d'une agglomération moindre du matériau par rapport au TPP, et la faible efficacité d'injection d'électrons s'explique par un contact relativement faible entre la porphyrine et le TiO₂. L'optimisation des dérivés de la porphyrine passe donc par une optimisation des substituants pour limiter l'agglomération et dans le même temps favoriser le contact avec le TiO₂. Pour approfondir, l'effet de divers substituants sur la TPP a été étudié suivant une même approche [102]. Il s'avère que la substitution par le groupement éthyle (porphyrine TEPP) donne le meilleur rendement de séparation de charge (6,2 %). Les rendements de séparation de charge mesurés semblent liés au rendement de fluorescence de ces porphyrines, ce qui semble en accord avec un mécanisme de diffusion des charges dans la porphyrine par FRET (*Förster Resonant Energy Transfert*). Les rendements les plus faibles (0,5%) sont obtenus par substitution avec des groupes *tert*-butyle, encombrants, augmentant la distance avec le TiO₂ et limitant le couplage entre les espèces, ou en substituant par trois groupements méthyles qui confèrent à la structure un grand angle de liaison entre la porphyrine et le groupement phényle associé. Pour comprendre le mécanisme de diffusion des charges au sein de la porphyrine, le dioxyde de titane a également été sensibilisé par une porphyrine dans un état nématique (état de la matière intermédiaire entre l'état solide cristallin et l'état liquide) et l'étude a été réalisée à différentes températures [103]. En faisant varier l'épaisseur des films de porphyrine sur le TiO₂ et en excitant à 430 nm, les auteurs ont évalué grâce à des mesures de TRMC la longueur de diffusion des charges et le rendement d'injection d'électron de la porphyrine vers le TiO₂. En réalisant les mesures à 300 K, ils ont trouvé une longueur de diffusion de 22 nm et un rendement d'injection de 0,60 et à 90 K une longueur de diffusion de 40 nm et un rendement d'injection de 0,15. Ainsi le mode diffusion des excitons dans la porphyrine semble être désactivé thermiquement, ce qui est plutôt en désaccord avec un mode de diffusion de type FRET.

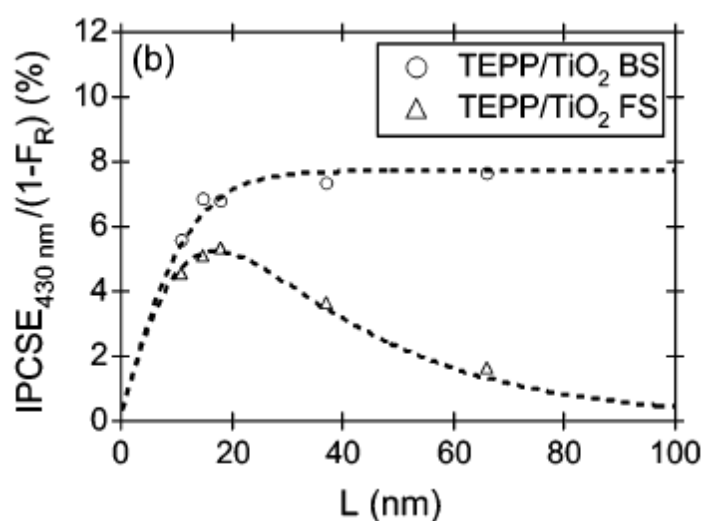


Fig. 57 Rendement quantique de séparation de charge en excitant à 430 nm en fonction de l'épaisseur de porphyrine TEPP déposé sur le TiO₂. La courbe en cercles blancs est obtenue en irradiant par la face arrière

(le TiO₂) montrant un phénomène de saturation. La courbe en triangles blancs est obtenue en irradiant par la face avant, donc en excitant directement le colorant. Les courbes en pointillés représentent les résultats d'ajustement des courbes [101].

Le mode de dépôt de la porphyrine sur le TiO₂ a aussi été étudié : deux porphyrines de zinc ont été déposées sur du TiO₂, l'une formant des couches auto-assemblées très organisées, l'autre formant une structure désorganisée sur le TiO₂ [104]. L'étude TRMC sur ces systèmes montre qu'en excitant à 430 nm, les signaux sont plus intenses avec la porphyrine auto-assemblée. En faisant varier l'épaisseur des films déposés pour chacun des échantillons, les auteurs ont pu évaluer la longueur de diffusion des charges dans la porphyrine auto-assemblée à 15 nm et le rendement d'injection d'électrons à l'interface à 0,60, contre 3 nm et un rendement de 0,35 dans le cas de l'autre porphyrine de Zn. La structure auto-assemblée très organisée semble favoriser le couplage latéral entre les couches de porphyrine qui favorise la diffusion et l'injection de charge. Une porphyrine de Zn auto-assemblée, molécule mimétique d'une bactériochlorophylle a été étudiée pour sensibiliser du TiO₂ et du SnO₂ [105]. La bactériochlorophylle est une molécule photosynthétique, capable d'absorber et de convertir des rayonnements infra-rouges non solaires, et pouvant s'auto-assembler sans l'aide de protéine. Une telle molécule en fait naturellement un bon candidat pour des applications dans des cellules solaires à pigments photosensibles. Le spectre d'absorption du TiO₂ sensibilisé montre que le système possède à la fois les propriétés d'absorption de la porphyrine en solution diluée, et de la porphyrine agglomérée, ce qui suggère que la porphyrine est présente sur le TiO₂ sous forme agglomérée et non-agglomérée. Les molécules non agglomérées ont des rendements et des durées de vie de fluorescence bien plus élevés que les molécules agglomérées. Le spectre d'action en TRMC a été enregistré avant et après avoir effectué un traitement thermique au TiO₂ sensibilisé. Il apparaît alors qu'après traitement thermique, les signaux ont gagné grandement en intensité, mais l'allure des spectres d'action est similaire dans les deux cas. Cela suggère que le traitement thermique n'entraîne aucune réorganisation particulière mais améliore l'efficacité d'injection d'électron. L'allure des spectres d'action est proche de celle de la porphyrine non agglomérée, cela suggère que l'injection d'électrons se fait depuis ces molécules. Les rendements de séparation de charge observés sont assez faibles (1 à 2 %), et la sensibilisation de SnO₂ par ces molécules donne les mêmes résultats qu'avec le TiO₂, ce qui tend à montrer que le faible rendement est dû à la faible énergie des excitons générés dans la porphyrine qui limiterait l'injection d'électron.

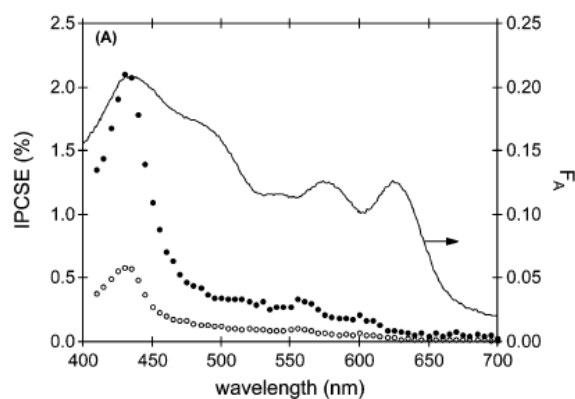


Fig. 58 Spectres d'atténuations d'un TiO₂ sensibilisé par une porphyrine biomimétique, avant traitement thermique (disques blancs) et après traitement thermique (disques noirs). La courbe en trait plein représente la fraction de lumière absorbée (F_A) en fonction de la longueur d'onde. [105].

Enfin on peut noter que la sensibilisation du TiO₂ par des porphyrines a également été réalisée pour des applications en photocatalyse [106]. Il s'agit d'une étude de l'imprégnation de poudre d'anatase par une porphyrine avec ou sans cuivre(II). Il apparaît, sur des tests de photo-dégradation du 4-nitrophénol sous lumière UV, que l'imprégnation de porphyrine sans métal améliore l'efficacité photocatalytique, et encore plus avec la porphyrine de cuivre(II) [107]. De plus le TiO₂ sensibilisé par la porphyrine de cuivre est stable en photocatalyse. La TRMC enregistrée en excitant à 355 nm va dans le sens des résultats photocatalytiques, puisqu'on observe que le signal du TiO₂ imprégné par la porphyrine sans métal est plus intense et a une plus grande durée de vie que celui du TiO₂ seul, et encore plus avec la porphyrine de cuivre. Cela suggère une augmentation de la quantité d'électrons et de leur durée de vie au sein du TiO₂, probablement par capture des trous en surface par la porphyrine. Des analyses par RPE montrent qu'il y a formation de cuivre(I) lors de l'irradiation, ce qui suggère également une capture d'électron par le cuivre dans la porphyrine. Le cuivre(I) peut alors potentiellement réagir avec le dioxygène et donc cet effet de capture d'électron peut s'avérer favorable à la photocatalyse. Ce transfert d'électron vers le cuivre observé en RPE ne l'est pas par TRMC, peut-être parce qu'il a lieu à une plus grande échelle de temps.

3. Sensibilisation par des polymères

Une autre voie de sensibilisation du TiO₂ pour des applications en photovoltaïque est l'utilisation de polymères conjugués ayant des propriétés d'absorption en lumière visible. Salafsky *et al.* ont sensibilisé le P25 par du polyphénylène vinylène (PPV) [61]. L'effet de sensibilisation s'observe en TRMC puisqu'un signal n'est observé en excitant en lumière visible pulsée (488 nm) qu'avec le système complet de TiO₂ sensibilisé. Les déclins observés sont d'abord non exponentiels puis sont ajustables par des courbes bi-exponentielles au-delà de 800 ns. La première partie du déclin est attribuée à des recombinaisons géminées entre les électrons du TiO₂ et les trous dans le polymère, puis à un ensemble de processus multiples comme le démontrent les déclins bi-exponentiels. En considérant que le processus de recombinaison est limitant dans les premières 800 ns, les auteurs évaluent la longueur de diffusion à partir de la mobilité des charges dans le PPV

à 1,4 nm. En irradiation continue dans le visible, aucun signal micro-onde n'est observé. Les tests courants-tensions permettent d'évaluer le rendement de production de courant à 2%, ce faible rendement est probablement limité par le temps de recombinaison de charges trop rapides. Une forme substituée du PPV, le poly [(2-methoxy-5-(2'-éthylhexyloxy))*para*-phénylène vinylène] ou MEH-PPV a été utilisée pour sensibiliser un film d'anatase [108]. Le signal TRMC de l'anatase obtenu en excitant à 308 nm permet d'évaluer la mobilité des électrons libres à 1,2 cm²/V.s. Toujours en excitant à 308 nm, le signal TRMC du TiO₂ sensibilisé est beaucoup plus intense que celui du TiO₂ seul, peut-être grâce à une meilleure séparation de charges induite par le polymère en surface ou une meilleure génération de porteurs de charge. En excitant en lumière visible et en comparant le maximum du signal obtenu dans l'UV, les auteurs évaluent le rendement quantique de séparation de charges et l'efficacité de transfert de charges à l'interface. Il apparaît que le rendement de séparation de charges suit une courbe en cloche avec l'épaisseur du film de polymère, comme observé pour les films de porphyrines. L'efficacité de transfert de charges interfacial décroît avec l'épaisseur du film de polymère, avec un maximum de 60% pour un film de polymère de 20 nm. Cependant le rendement global de séparation de charges est le paramètre pertinent pour évaluer l'efficacité de la cellule solaire, elle est au maximum de 6% ici, pour une épaisseur de film de 80 nm.

Le film de nanoparticules d'anatase a également été sensibilisé par un dérivé du thiophène, le poly(3-hexylthiophène), noté P3HT [109]. Un maximum d'absorption de l'espèce sensibilisée passe de 540 nm à 520 nm lorsque l'épaisseur du film passe de 16 à 230 nm. Ce décalage du maximum d'absorption est attribué à l'agglomération du polymère lorsqu'il est présent en grande quantité. Le signal TRMC en excitant en lumière visible présente dans un premier temps un déclin comparable à celui du TiO₂ seul, mais a ensuite une bien plus grande durée de vie. La soustraction entre le signal du TiO₂ sensibilisé et celui du TiO₂ seul donne un signal apparent quasiment constant sur une durée de quelques millisecondes (Fig. 59). La longue durée de vie du signal est attribuée à un effet « barrage » aux recombinaisons après injection de charges. Lorsque l'épaisseur du film augmente, le spectre d'action TRMC ne suit plus le spectre d'absorption du polymère, à cause de la limitation par diffusion de charges. En faisant varier l'épaisseur du film, et à partir du modèle lié à la résolution de l'équation de diffusion, les auteurs obtiennent en fonction des conditions aux limites deux valeurs de la longueur de diffusion, de 5,3 et 2,6 nm. Les efficacités d'injection de charges à l'interface correspondantes valent 12 et 25 % respectivement. Ces valeurs sont assez faibles et peuvent être dues soit à une voie de désexcitation de charges à l'interface, soit à une barrière à l'injection de charges. Une étude par TRMC de l'évolution du rendement quantique de séparation de charges en excitant à 540 nm sur deux échantillons d'épaisseurs de polymère différentes avec l'énergie d'excitation a été faite. Il apparaît que le signal est d'abord constant à basse énergie d'excitation, puis décroît à plus haute énergie, probablement du fait de l'apparition d'un phénomène d'annihilation exciton-exciton.

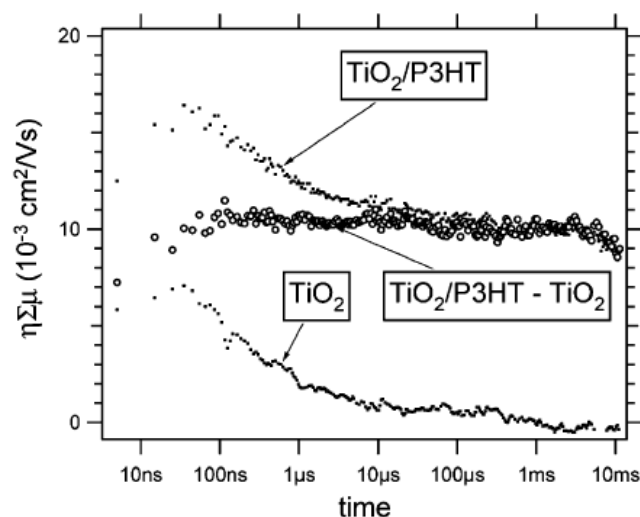


Fig. 59 Signaux TRMC d'un film anatase sensibilisé de P3HT, du même anatase non sensibilisé, et signal résultat de la différence entre ces deux derniers signaux. L'excitation a lieu à 450 nm. [109].

Un autre système, constitué soit de TiO₂, soit de SnO₂ sensibilisé par un oligomère a été étudié par TRMC [110]. Constitué d'une alternance de *N*-dodecyl-2,5-bis(2'-thienyl) pyrrole et de 2,1,3-benzothiadiazole, noté PTPTB, il a été étudié par TRMC. Cet oligomère possède un faible gap, ce qui lui assure des propriétés d'absorption dans le visible. De plus, la position de ses niveaux d'énergie semble favorable à l'injection d'électrons vers les semi-conducteurs. La TRMC permet de confirmer ce résultat puisqu'un signal est observé en excitant à 600 nm. Le déclin du signal en excitant à 600 nm est identique à celui du semi-conducteur excité à 300 nm, ce qui suggère un mode de relaxation des charges « indirect » par piégeage progressif au sein du matériau et non par recombinaison directe. Le spectre d'action suit à peu près le spectre d'absorption de l'oligomère, ce qui suggère qu'aucun couplage n'a lieu entre les semi-conducteurs et le PTPTB. Le spectre d'action est cependant 30 fois plus intense avec le SnO₂ qu'avec le TiO₂. La position de la bande de conduction du SnO₂, plus basse en énergie, est sans doute beaucoup plus favorable à l'injection d'électrons que dans le cas du TiO₂. Le SnO₂ apparaît donc dans cette étude comme un meilleur candidat pour le développement de cellules solaires.

4. Utilisation des perovskites

De récentes études visent à développer des cellules solaires à base de pérovskites. Une cellule solaire totalement solide a été développée, où le sensibilisateur est une pérovskite type CH₃NH₃PbI₃ déposée sur un film de TiO₂ pour collecter les électrons, et imprégnée de *spiro*-OMeTAD, jouant un rôle de capteur de trou [111]. Une étude sur le transfert de charges aux interfaces a été réalisée à la fois par spectroscopie d'absorption transitoire (avec des résolutions picoseconde et nanoseconde) et par TRMC, réalisée en excitant à 532 nm. En TRMC, la pérovskite seule et déposée sur de l'alumine présente le même signal, signe qu'aucune injection n'a lieu. Le déclin du signal TRMC est beaucoup plus lent lorsque la pérovskite est déposée sur du TiO₂, signe d'une injection d'électrons (**Fig. 60**). Les autres études d'absorption transitoire montrent notamment que le déclin se fait par recombinaisons directes au sein de la pérovskite sur environ 1 ns, que les transferts

d'électrons et de trous respectivement vers le TiO_2 et le capteur de trous ont lieu à une échelle de temps sub-picoseconde et ne sont pas directement observables. Elles montrent également qu'après séparation des charges rapides dans la pérovskite, les recombinaisons ont lieu entre les électrons du TiO_2 et les trous du capteur de trou à une échelle de temps de l'ordre de la milliseconde, ce qui semble favorable pour une application en photovoltaïque. Cependant il s'avère que l'efficacité de séparation de charges dépend du contact entre les différentes espèces qui doit être correctement réalisé pour être optimum.

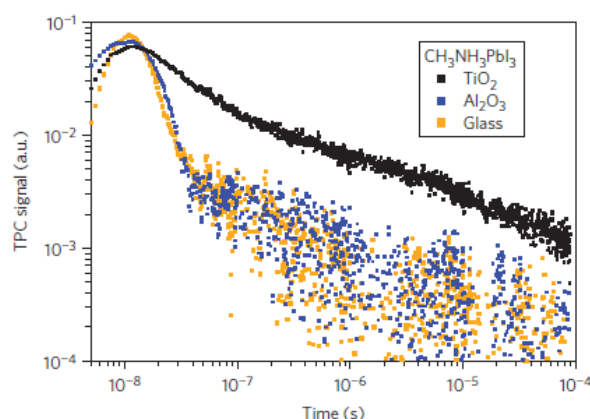


Fig. 60 Signaux TRMC de la pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ déposée sur TiO_2 (noir), alumine (bleu) et sur verre (jaune). L'excitation est réalisée à 532 nm [111].

Les effets de la modification de TiO_2 par cette pérovskite ont été étudiés, notamment par photoluminescence, spectroscopie d'absorption transitoire, spectroscopie terahertz et TRMC [112]. Les études par spectroscopies terahertz et d'absorption transitoire ont notamment montrés qu'une injection d'électrons entre la pérovskite excitée et le TiO_2 a lieu à une échelle de temps sub-picoseconde. Les mesures de TRMC ont été faites en excitant à 410 nm. Tous les signaux présentent un déclin initial rapide qui augmente avec l'énergie d'excitation. Il est suivi d'un déclin plus lent (allant jusqu'à la microseconde) dont la durée de vie augmente à basse énergie. Cela suggère que les recombinaisons géminées sont très lentes (quelques dizaines de microsecondes), et sont favorisées par la grande mobilité des porteurs de charge dans les pérovskites. Mais la lenteur des déclins suggère aussi qu'un phénomène de relaxation de la mobilité des porteurs de charge s'opère. Les auteurs déduisent aussi de ces résultats que les électrons dans le TiO_2 ont une mobilité bien plus faible que dans la pérovskite.

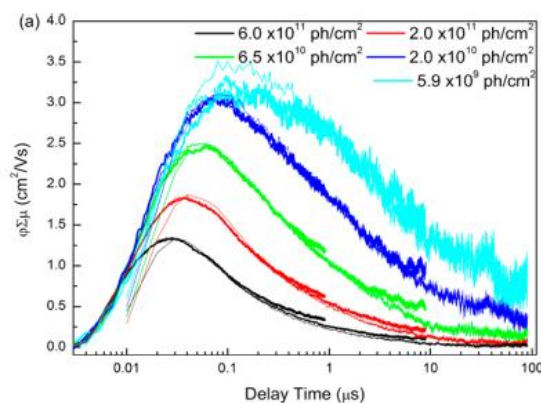


Fig. 61 Signaux TRMC de la pérovskite CH₃NH₃PbI₃ déposé sur du TiO₂, obtenus en excitant à 410 nm, à différentes densités d'énergie d'excitation [112].

5. Synthèse

La TRMC semble être une méthode privilégiée pour l'étude de la sensibilisation du TiO₂ par des colorants. Elle permet d'observer un signal notable en excitant en lumière visible, quand le colorant et le TiO₂ seuls ne donnent tout au plus qu'un faible signal, signe d'une injection d'électrons du colorant vers le TiO₂. Une étude approfondie des signaux TRMC permet d'évaluer un certain nombre de paramètres déterminant pour l'efficacité des cellules solaires à pigments photosensibles. Le principal paramètre est le rendement quantique de séparation de charges, qui traduit la fraction de photons absorbés convertis en électrons libres dans le TiO₂. En mesurant ce paramètre à plusieurs longueurs d'onde, il est possible d'obtenir un spectre d'action par TRMC, qui suit bien souvent le spectre d'absorption du colorant. De plus, en faisant varier l'épaisseur de film de colorant déposé, il est possible d'obtenir par un modèle de diffusion des paramètres importants tels que la longueur de diffusion de charges au sein du colorant et le rendement d'injection d'électrons à l'interface. La sensibilisation par des colorants permet aussi d'étudier la dynamique des porteurs de charge aux interfaces. Cependant les résultats obtenus sont très complexes et appellent à la prudence quant à l'interprétation des déclin des charges au sein du semi-conducteur, puisque le traitement par des complexes de ruthénium tels que le N719 a tendance à modifier considérablement le déclin des signaux TRMC par rapport au TiO₂ seul, alors que la sensibilisation par des polymères ou des porphyrines semble sans effet sur la cinétique de déclin des signaux. Des études complémentaires à la TRMC, comme la spectroscopie d'absorption transitoire peuvent apporter des informations supplémentaires quant au mode de déclin des charges dans le TiO₂ et à l'interface.

V. Conclusion du Chapitre III

Le TiO₂ a largement été étudié par TRMC, que ce soit pour des études fondamentales sur la dynamique des porteurs de charge, en vue d'applications pour la photocatalyse ou pour le développement de cellules solaires. Cette méthode peut être utilisée aussi bien en « routine » pour caractériser les propriétés opto-électroniques, et évaluer la durée de vie

des porteurs de charge en lien avec ses propriétés en photocatalyse, ou d'évaluer les rendements de séparation de charge en vue d'évaluer l'efficacité des cellules solaires. La TRMC permet aussi de montrer l'influence de nombreux paramètres sur la dynamique des porteurs de charge, tant d'un point de vue de la structure du TiO₂ (phase cristalline, taille des particules, pureté et cristallinité) que de paramètres extérieurs (énergie et longueur d'onde d'excitation, taux d'humidité, température, *etc.*). Il s'avère que les effets de surface sont importants, puisque le dépôt d'un constituant en surface (accepteur ou donneur de charge, semi-conducteur, métal ou colorant) a une grande influence sur les signaux TRMC, ce qui rend parfois difficile leur interprétation. La TRMC reste cependant une méthode simple et efficace de caractérisation et d'analyse du TiO₂.

Les prochains chapitres porteront sur l'étude de TiO₂ aussi bien en vue de caractériser les propriétés opto-électroniques des échantillons pour des applications en photocatalyse, que pour une étude plus fondamentale en étudiant l'influence de divers paramètres sur la dynamique des porteurs de charge dans les semi-conducteurs.

VI. Annexes

1. Spectres d'absorption et d'atténuation

La méthode de spectroscopie de réflectance diffuse permet d'obtenir des informations sur les propriétés d'absorption et réflexion de la lumière par les échantillons étudiés. Cependant, comme l'absorbance est définie à partir du rapport entre la lumière incidente et la lumière transmise par un échantillon, elle ne rend pas forcément compte dans le cas d'un solide de la quantité de lumière effectivement absorbée, puisqu'elle ne tient pas compte de la lumière réfléchie ou diffusée. Il est possible en mesurant la fraction de photons transmis, F_T et la fraction de lumière réfléchie et diffusée, F_R , d'en déduire la fraction de lumière effectivement absorbée F_A , par la formule :

$$F_A = 1 - (F_R + F_T) \quad \text{d)}$$

Les auteurs distinguent alors parfois les spectres d'absorption qui donnent l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, et les spectres dit « d'atténuation » qui représentent F_A en fonction de la longueur d'onde.

2. Évaluation de la mobilité, du rendement de séparation de charge et du spectre d'action par TRMC

La mobilité globale dans le matériau, noté $\Sigma\mu$, est définie comme la somme de la mobilité des électrons libres et des trous ($\mu_e + \mu_h$) [58], approximativement égale à μ_e dans le cas du TiO₂. $\Sigma\mu$ ne peut être cependant qu'évaluer en considérant que les impulsions d'excitation sont plus rapides que tous les processus de recombinaisons.

Le rendement quantique de séparation de charge, η , est défini par la fraction de photons incidents (ou éventuellement absorbés) convertis en électrons libres. Dans le cas d'un TiO₂ sensibilisé par un colorant et excité dans le visible, ce rendement permet de quantifier la fraction de photons absorbés par le colorant et ayant abouti à une injection d'électrons dans le TiO₂. Il est parfois désigné en abrégé comme l'IPCSE (*Incident Photon Charge Separation Efficiency*) [53]. Si on considère le nombre de paires électrons-trous total générées par l'excitation, N_0 , on peut le relier simplement au rendement de séparation de charges et au nombre total de photons incidents, n_{hv} :

$$N_0 = \eta \cdot n_{hv} \quad \text{)} \quad (1)$$

Dans le cas d'une excitation par radiolyse, le rendement η_{rad} peut être défini à partir de l'énergie déposée D_s :

$$N_0 = \eta_{rad} \cdot D_s \quad \text{)} \quad (2)$$

η_{rad} est alors l'inverse de l'énergie nécessaire à la création d'une paire électron-trou, E_p :

$$\eta_{rad} = 1/E_p \quad \text{)} \quad (3)$$

E_p peut être évalué soit expérimentalement, soit en utilisant un modèle [58].

En considérant que les processus d'excitation du semi-conducteur sont plus rapides que les processus de recombinaison, le nombre de paires électrons-trous à la fin du pulse d'excitation, donc au maximum du signal TRMC I_{max} , est égal à N_0 . On peut alors relier I_{max} aux paramètres de mobilité et de rendement de séparation de charge à partir des équations de la TRMC définies au chapitre II :

$$I_{max} = A \cdot e \cdot \eta \cdot \Sigma\mu \cdot n_{hv} \quad \text{)} \quad (4)$$

soit :

$$\frac{I_{max}}{A \cdot e \cdot n_{hv}} = \eta \Sigma\mu \quad \text{)} \quad (5)$$

Connaissant la valeur du facteur de sensibilité A , il est possible alors d'évaluer le produit $\eta \Sigma\mu$. De plus, connaissant soit η , soit $\Sigma\mu$, il est alors possible d'évaluer l'autre paramètre à partir de la valeur de I_{max} . Dans le cas du TiO₂ excité dans l'UV (souvent à 300 nm), le rendement quantique de séparation de charge est souvent considéré comme égal à 1 [101]. La valeur de I_{max} donne alors accès à la mobilité des charges dans le semi-conducteur. Dans le cas de l'étude de TiO₂ sensibilisés par des colorants, il est ainsi possible d'obtenir $\Sigma\mu$ à partir de la valeur obtenue en excitant dans l'UV, puis d'en déduire le rendement η alors associé à l'injection de charge du colorant vers le TiO₂. Il est

également possible de faire le rapport entre le signal obtenu en excitant dans l'UV et celui obtenu en excitant en lumière visible. Dans ce cas, si on suppose le rendement dans l'UV η égal à 1 en excitant dans l'UV, on obtient alors à partir de l'équation (41) :

$$\frac{(I_{max})_{vis}}{(I_{max})_{UV}} = \frac{(n_{hv})_{vis}}{(n_{hv})_{UV}} \cdot \eta_{vis} \quad \text{d)}$$

Il est également possible d'évaluer cette valeur à partir de valeurs de référence, comme dans le cas du TiO₂ sensibilisé par le N719, dont la valeur de η a été déterminée par une autre méthode, comme la spectroscopie d'absorption transitoire [113]. L'obtention du rendement quantique de séparation de charge η en excitant à plusieurs longueurs d'onde permet d'obtenir un spectre, appelé spectre d'action.

Le problème posé par cette méthode est qu'elle nécessite de connaître le facteur de sensibilité A , dont l'évaluation est très délicate en raison des nombreux paramètres dont il dépend. De plus, il n'est pas toujours vrai qu'aucun phénomène de recombinaison n'a lieu pendant le pulse d'excitation (de quelques nanosecondes en général), le rendement quantique peut alors être considéré comme un rendement de séparation de charge à la fin du pulse d'excitation, qui n'est pas le rendement global de génération de charges, η_0 . D'une manière générale on a donc [78] :

$$\eta \Sigma \mu \leq \eta_0 \Sigma \mu \quad \text{d)}$$

Pour se rapprocher de la valeur de η_0 , il convient donc de limiter les recombinaisons, notamment en se plaçant à basse énergie d'excitation. Mais d'une manière générale, on peut considérer que la TRMC seule ne peut donner qu'à une évaluation des paramètres de mobilité et de rendement quantique, même si les mesures donnent souvent des résultats du même ordre de grandeur que ceux obtenus par d'autres méthodes expérimentales.

3. Paramètres associés au transfert de charge et longueur de diffusion

Dans le cas des TiO₂ sensibilisés par des colorants, l'excitation en lumière visible conduit à un signal en TRMC attribué à des électrons libres qui ont été injectés dans le TiO₂ par le colorant. Pour rendre compte de ce phénomène, on peut proposer un mécanisme dépendant principalement de trois paramètres : absorption de photon et formation d'un exciton dans le colorant (comparable à une paire électron-trou dans le TiO₂), diffusion des excitons vers l'interface entre le colorant et le TiO₂ et transfert d'électron du colorant vers le TiO₂. Ces trois paramètres (absorption, diffusion et transfert de charge) sont donc limitant pour le rendement de séparation de charge. Une équation relativement simple permet de rendre compte de ce mécanisme [100],[101],[109] :

$$\eta = (1 - F_R) \cdot \phi_{inj} \cdot S(\alpha, \Lambda, L) \quad \text{d)}$$

où ϕ_{inj} est le rendement de transfert d'électron à l'interface, α le coefficient d'absorption, Λ la longueur de diffusion des excitons, L l'épaisseur du film de colorant, et $S(\alpha, \Lambda, L)$ représente le nombre d'excitons générés qui atteignent l'interface entre le colorant et le TiO₂. La fonction $S(\alpha, \Lambda, L)$ s'obtient par résolution de l'équation de diffusion à l'état stationnaire. À partir des valeurs expérimentales de η pour différentes épaisseurs de films de colorant, il est possible de réaliser un ajustement de l'équation (44). Cela permet d'obtenir une valeur du rendement de transfert d'électron ϕ_{inj} et de la longueur de diffusion des excitons Λ .

Chapitre IV

ETUDE PAR TRMC DE PHOTOCATALYSEURS POUR LA DEPOLLUTION DE L'EAU

Dans ce chapitre, des études TRMC réalisées sur divers TiO_2 photocatalytiques seront présentées. Dans un premier temps, une étude approfondie sur des TiO_2 purs et commerciaux sera réalisée, incluant le P25. Notamment une étude approfondie de l'influence de la longueur d'onde d'excitation sera présentée. L'influence de la longueur d'onde d'excitation a été très peu étudiée en TRMC sur des TiO_2 purs. Des résultats obtenus sur des TiO_2 commerciaux modifiés par des nanoparticules métalliques seront également présentés, notamment de bismuth et d'argent. Une étude similaire sera faite sur des échantillons de TiO_2 synthétisés dans le cadre du projet ANR PhotoNorm. Parmi ces échantillons, une série de Brookite a été synthétisée, ce qui présente une grande originalité, puisque cette phase cristalline a été très peu étudiée en photocatalyse, et jamais en TRMC, et un échantillon d'anatase synthétisé par une méthode hydrothermale assistée par micro-onde, méthode encore peu répandue pour la synthèse du TiO_2 . Une comparaison avec les résultats obtenus en photocatalyse sera faite pour ces matériaux. Des résultats d'application sur l'efficacité de TiO_2 pour la réduction des nitrates seront présentés, avec des résultats TRMC réalisés avant et après les expériences de TRMC.

Sommaire du Chapitre IV

I. Étude de TiO_2 commerciaux	123
1. Première série : TiO_2 purs	123
2. Expériences.....	123
2.1. Déclins.....	123
2.2. Influence de la longueur d'onde	124
2.3. Influence de l'énergie d'excitation	129
3. Deuxième série : TiO_2 commerciaux, purs et modifiés.....	133
3.1. Expériences.....	134
3.2. Résultats de TRMC.....	134
3.3. Comparaison avec les résultats de photocatalyse	140
4. Modification du P25 par des nanoparticules de bismuth zéro-valent.....	141
4.1. Expériences.....	141
4.2. Résultats et discussions.....	142

II. Études de TiO₂ synthétisés en laboratoire.....	145
1. Position du problème.....	145
2. Série d'échantillons étudiés.....	146
3. Série d'anatases.....	148
4. Série de rutilés.....	150
5. Série de brookites	151
6. Série de composites.....	152
7. Influence des traitements sur les signaux TRMC	153
8. Signaux TRMC des mélanges	157
III. Utilisation de photocatalyseurs commerciaux pour la réduction des nitrates. 159	
1. Matériel et méthode.....	159
1.1. Echantillons étudiés.....	159
1.2. Photocatalyse	160
1.3. Mesures de TRMC.....	161
2. Résultats et discussions.....	161
2.1. Échantillons purs.....	161
2.2. P25 pur et modifié.....	164
2.3. PC10 pur et modifié	166
2.4. PC500 pur et modifié.....	168
3. Bilan.....	169
IV. Annexe	169
1. Calcul du nombre de photons absorbés	169
2. Mesure de la constante cinétique apparente en photocatalyse	170
V. Conclusion du Chapitre IV	171

Étude de TiO_2 commerciaux

1. Première série : TiO_2 purs

Il s'agit ici d'une étude TRMC de TiO_2 commerciaux (P25, PC50, et rutile d'Aldrich) purs, sans traitement préalable ou modification. L'analyse des déclins sera effectuée, puis les influences de paramètres d'excitation (longueur d'onde et intensité du pulse laser) seront étudiées.

2. Expériences

Les signaux TRMC ont tous été enregistrés dans la cellule TRMC, avec la même fréquence micro-ondes. Les échantillons étudiés sont principalement le P25, le PC50 et un rutile pur (Aldrich). Le signal du P25 est enregistré en cellule fermée, alors que les signaux du PC50 et du rutile sont enregistrés lorsque la cellule n'est pas complètement fermée. Les excitations ont été réalisées à différentes longueurs d'onde et à plusieurs densités d'énergie d'excitation, en plaçant des filtres optiques devant le faisceau laser. La gamme de longueur d'onde d'excitation va de 310 nm à 600 nm suivant les échantillons. La densité d'énergie d'excitation a été mesurée pour chaque longueur d'onde.

Les spectres d'absorbance de ces échantillons ont également été mesurés par spectroscopie de réflectance diffuse (DRS, pour *Diffuse Reflectance Spectroscopy*). Les spectres DRS ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Cary 5000 UV-Vis-NIR (Agilent). La référence des signaux est un support blanc en polytétrafluoroéthylène (PTFE). Pour le P25 et le PC50, les mesures de DRS ont été réalisées dans une sphère d'intégration. Pour le rutile, elles ont été effectuées dans un accessoire de mesure de réflectance diffuse appelé mante religieuse.

2.1. Déclins

Pour analyser les déclins, l'excitation est faite à 355 nm. La densité d'énergie d'excitation est d'environ $0,75 \text{ mJ.cm}^2$ à cette longueur d'onde.

La **Fig. 62** présente les signaux TRMC des trois échantillons, en échelle normale (a), et en échelle logarithmique normalisée (b). On peut tout d'abord noter une grande différence entre les intensités maximales, I_{max} , pour chacun des composés. Cependant, les échantillons étant de nature très différentes, la comparaison des valeurs de I_{max} n'a ici pas de sens. La comparaison des déclins en revanche a un sens, et confirme des résultats déjà observés [62],[63], à savoir que le déclin du signal du rutile est plus rapide que celui du PC50 qui est un anatase pur, et que le signal du P25 se rapproche fortement de celui de l'anatase. L'allure du signal TRMC du rutile est très proche de celle du pulse laser, avec une largeur à mi-hauteur de 10 ns. Le fait que le signal TRMC suive approximativement la durée du pulse laser suggère qu'un équilibre rapide s'est établi entre la création de paires électrons-trous par absorption de photon et leur annihilation par recombinaison. Cela laisse penser que la durée de vie des électrons libres dans le rutile est très faible, de l'ordre de la nanoseconde ou inférieur et que le mode de déclin se fait par recombinaison directe des charges. Le déclin du signal du P25 est d'abord plus rapide que celui du PC50, puis

plus lent au bout de quelques centaines de nanosecondes. Les deux restent tout à fait comparables en terme de déclin, bien que les deux composés aient des structures différentes. L'observation des déclins en échelle logarithmique montre deux régimes de déclins (deux « pentes ») dans les cas du P25 et du PC50. Cela suggère que les électrons déclinent suivant plusieurs mécanismes, l'un prédomine à temps court, l'autre à temps long. La transition entre les deux apparaît au bout de 200 ns pour le PC50 et autour de 500 ns pour le P25. Les phénomènes aux temps courts ont donc une plus grande durée de vie dans le P25 que dans le PC50. Il est à noter qu'aucun ajustement (exponentiel, allométrique, *etc.*) ne donne une corrélation satisfaisante pour ces échantillons.

Ces résultats sur des échantillons de TiO_2 purs en excitant par de la lumière UV sont cohérents avec ceux obtenus dans les précédentes études, nous allons approfondir ce travail en étudiant l'influence de la longueur d'onde d'excitation. Une seule étude de ce type semble avoir été réalisée sur des TiO_2 purs [62], et n'a consisté qu'à exciter à deux longueurs d'onde. L'accordabilité en longueur d'onde permettra de travailler en excitant sur une large plage de longueurs d'onde, y compris en excitant en lumière visible.

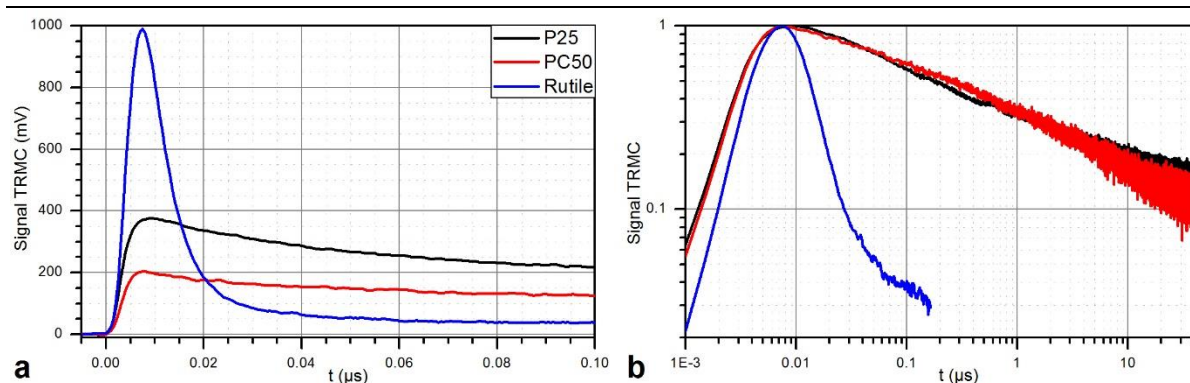


Fig. 62 Déclins des signaux TRMC des TiO_2 commerciaux P25 (noir), PC50 (rouge) et Rutile (bleu) en échelle normal (a) et normalisé en double échelle logarithmique (b)

2.2. Influence de la longueur d'onde

La Fig. 63 présente les signaux TRMC obtenus en excitant les échantillons à 310, 350, 380 et 500 nm. Même en excitant à 500 nm, on peut observer un signal pour chacun des échantillons. Il est résiduel dans le cas du P25, mais relativement intense dans le cas du PC50 et du rutile. Même si à cette longueur d'onde l'intensité d'énergie d'excitation est élevée (environ $2,7 \text{ mJ.cm}^2$) par rapport à celle à 355 nm, un signal TRMC intense obtenu en excitant à une longueur d'onde aussi éloignée du gap des matériaux n'était pas attendu. On peut noter des différences dans l'allure des déclins. Le déclin aux temps courts est plus lent en excitant le P25 à 380 nm qu'en l'excitant à 350 nm. De même, excité à 500 nm, le PC50 donne un signal à déclin plus lent qu'en l'excitant dans l'UV. Le déclin du rutile excité à 500 nm est aussi différent des autres signaux du rutile : il décline d'abord un peu plus rapidement, mais un résidu de signal à plus longue durée de vie persiste ensuite quand les signaux obtenus dans l'UV sont presque nuls au bout de 80 ns.

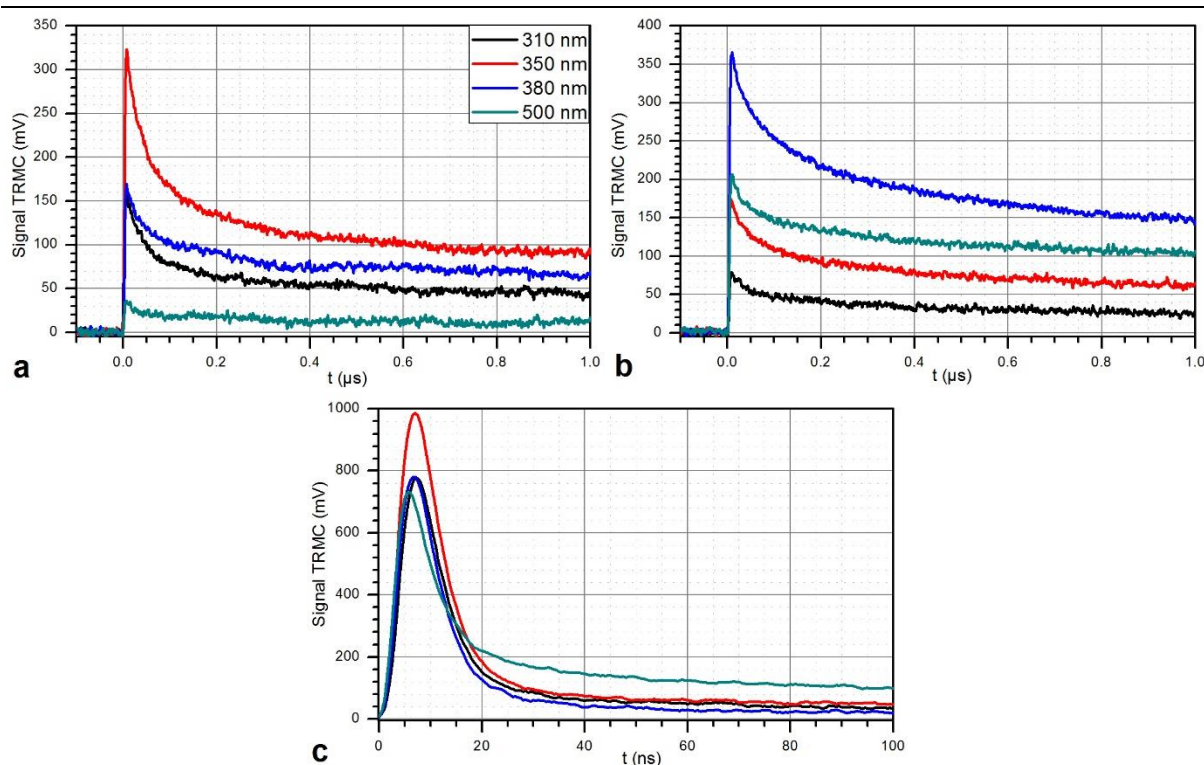


Fig. 63 Signaux TRMC enregistrés en excitant à 310 nm (noir), 350 nm (rouge), 380 nm (bleu) et 500 nm (vert) pour (a) le P25, (b) le PC50 et (c) le rutile.

Les signaux présentés ici n'ont pas été pondérés par le flux de photons incidents, valeurs qui varient grandement d'une longueur d'onde à l'autre (*la méthode de calcul détaillée est décrite en annexe de ce chapitre*). Il apparaît alors intéressant de comparer les spectres d'actions, ainsi que les paramètres de déclin I_{40ns}/I_{max} et $I_{4\mu s}/I_{40ns}$ en fonction de la longueur d'onde d'excitation (que l'on notera spectres de déclin). Les spectres d'action des espèces sont présentés **Fig. 64**. Ils correspondent aux rapports I_{max}/n_{hv} en fonction de la longueur d'onde d'excitation, λ . Les spectres d'absorbance mesurés par DRS sont superposés à ces courbes. Dans le domaine visible, I_{max}/n_{hv} est très faible et décroît régulièrement, conformément aux spectres d'absorption des matériaux. Dans l'UV en revanche, les spectres d'action ne suivent pas les spectres d'absorbance et présentent la forme d'une bande avec un maximum situé autour de 370 nm pour le P25 et le PC50 et autour de 400 nm pour le rutile. Le rendement quantique de production d'électrons libres n'est donc pas constant en fonction de la longueur d'onde d'excitation dans l'UV, c'est-à-dire au-delà du gap. Deux possibilités peuvent expliquer ce résultat : soit le régime de recombinaisons pendant le pulse n'est pas linéaire, celles-ci sont favorisées lorsque le nombre de photons absorbés augmente et la densité de charge créée augmente, soit la structure de bande des composés est telle que les recombinaisons sont favorisées à certaines longueurs d'ondes. À partir des spectres DRS et de n_{hv} , il est possible d'évaluer le nombre de photons absorbés par les matériaux, n_{abs} , pour chaque longueur d'onde d'excitation (*la méthode de calcul est décrite en annexe de ce chapitre*). Il est possible alors de représenter le pseudo-rendement quantique I_{max}/n_{abs} en fonction de n_{abs} , comme présenté **Fig. 65**. Une distinction est faite entre les points issus d'une excitation dans l'UV (en noirs sur les courbes) et dans le visible (en rouges). Les trois matériaux présentent des

comportements différents. Dans le cas du P25, une corrélation claire semble s'établir entre I_{max}/n_{abs} et n_{abs} , quel que soit le domaine d'excitation : le rapport décroît brutalement lorsque le nombre de photons absorbés augmente, ce qui suggère un important taux de recombinaisons des paires électron-trou ayant lieu pendant le pulse laser. Cela suppose aussi qu'en photocatalyse où la fluence de photon est plus faible qu'en TRMC, le rendement quantique de génération d'électrons libres est probablement élevé, ce qui peut expliquer la grande efficacité en photocatalyse. Dans le cas du PC50, aucune tendance ne se dégage en prenant en compte l'ensemble des points expérimentaux. En séparant les points obtenus en excitant dans l'UV (de 310 à 405 nm) et le visible (410 à 600 nm), deux tendances se dégagent : en excitant dans l'UV, le rapport I_{max}/n_{abs} décroît exponentiellement avec n_{abs} ; en excitant dans le visible, la courbe a tendance à croître linéairement. Cela montre que la longueur d'onde d'excitation a une influence sur la génération/relaxation des porteurs de charge. En lumière visible, des transitions infra-band-gap dues à des impuretés sont probablement impliquées dans la dynamique des porteurs de charge. Dans le cas du rutile, la courbe a tendance à être constante en excitant sous lumière visible et à décroître exponentiellement sous lumière UV.

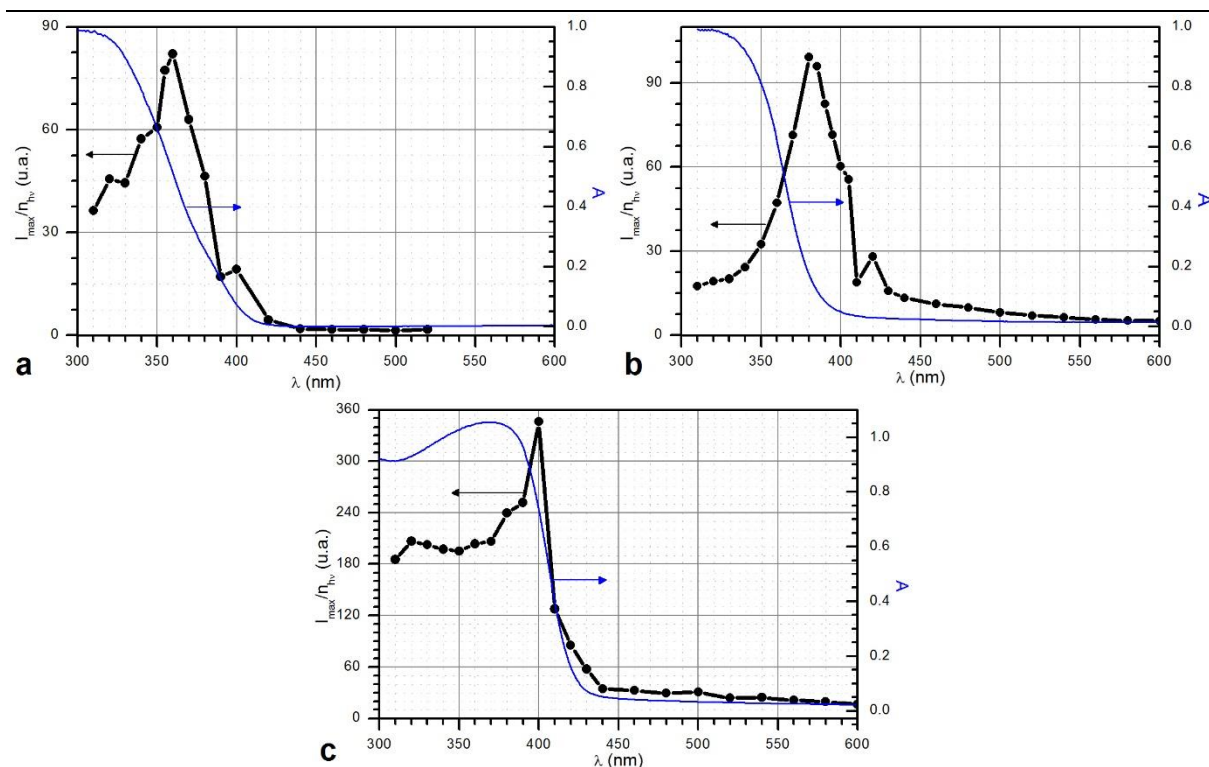
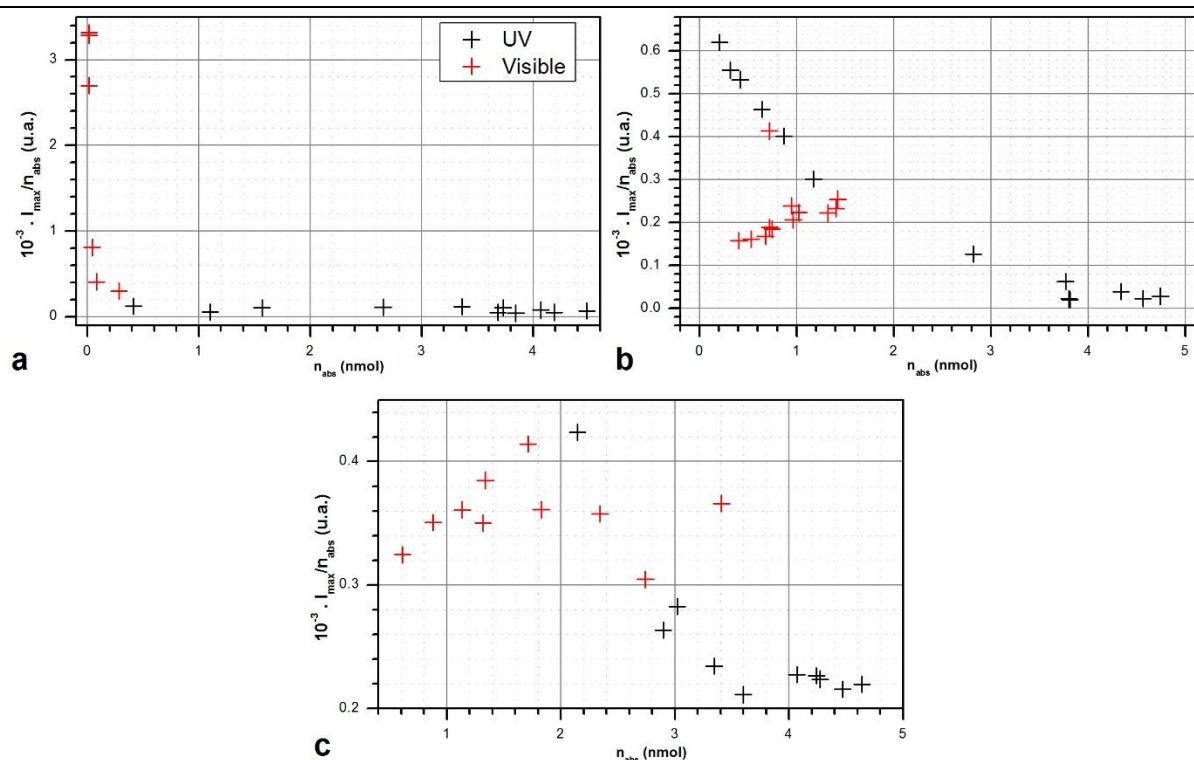


Fig. 64 Spectres d'action **(a)** du P25, **(b)** du PC50 et **(c)** du rutile. Les courbes en bleu représentent les spectres d'absorbance correspondant à ces espèces.

Les rapports de déclin I_{40ns}/I_{max} et $I_{4\mu s}/I_{max}$ sont représentés pour chaque échantillon en fonction de la longueur d'onde d'excitation d'une part et du nombre de photon absorbés d'autre part **Fig. 66**. Seul I_{40ns}/I_{max} n'est déterminable dans le cas du rutile. De plus une distinction est faite entre les points expérimentaux obtenus en excitation dans l'UV ou le visible si nécessaire.


 Fig. 65 Rapport I_{\max}/n_{abs} en fonction de n_{abs} pour (a) le P25, (b) le PC50 et (c) le rutile.

En fonction de la longueur d'onde d'excitation, il apparaît une transition entre l'excitation dans l'UV qui donne des rapports de déclin plutôt faibles et l'excitation dans le visible, où les rapports de déclin sont plus élevés et à peu près constants. En fonction du nombre de photons absorbés, les rapports de déclin ont tendance à décroître quasi linéairement dans le cas du P25. Dans le cas du PC50, le rapport $I_{40\text{ns}}/I_{\max}$ semble décroître linéairement sans distinction de la longueur d'onde d'excitation. Le rapport $I_{4\mu\text{s}}/I_{40\text{ns}}$ semble décroître exponentiellement en excitant dans l'UV et semble à peu près constant en excitant dans le visible. Dans le cas du rutile, le rapport $I_{40\text{ns}}/I_{\max}$ suit une tendance inverse : il décroît exponentiellement en excitant dans le visible et reste à peu près constant en excitant dans l'UV.

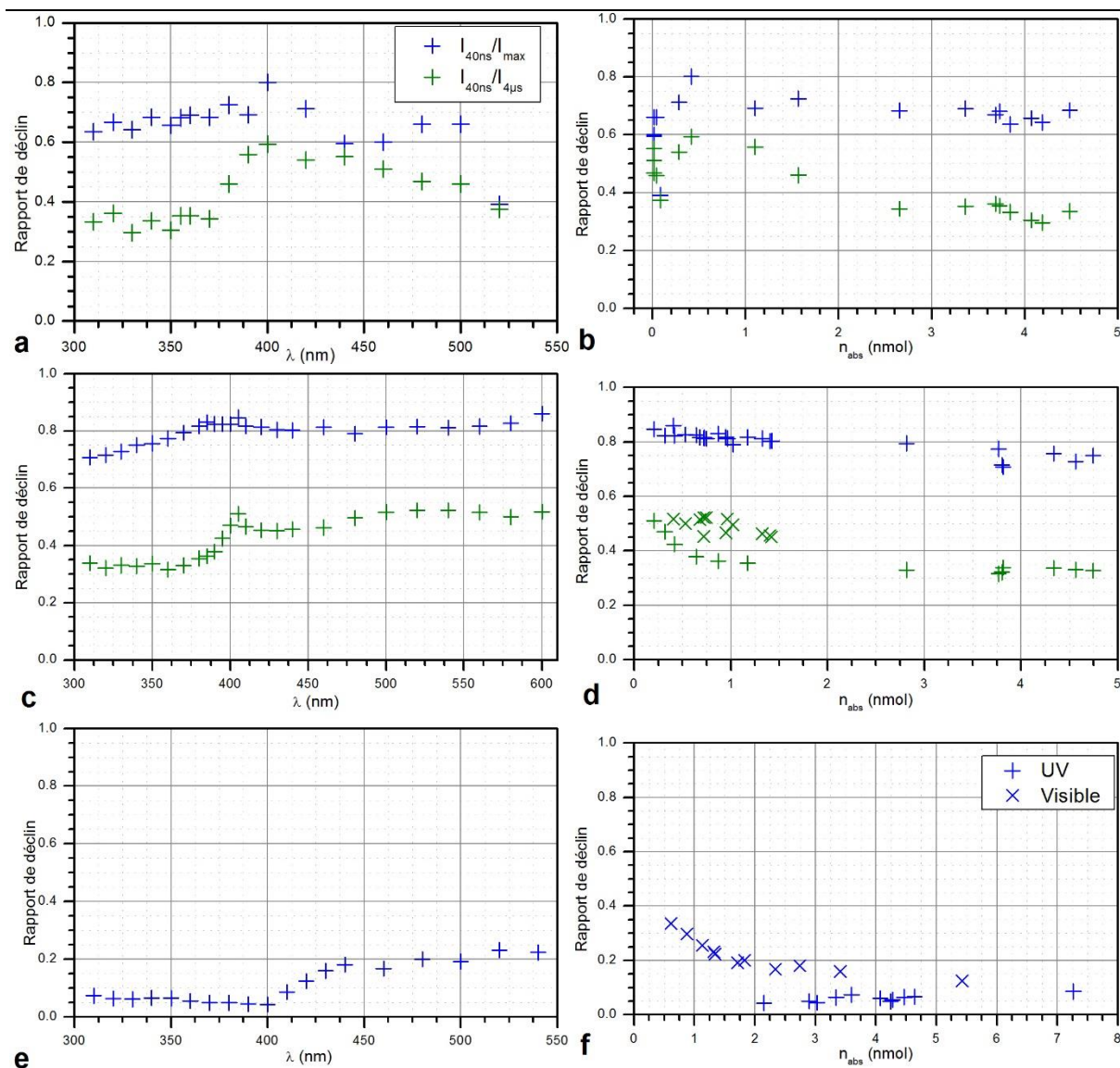


Fig. 66 Rapports I_{40ns}/I_{max} (bleu) et $I_{4\mu s}/I_{40ns}$ (vert) en fonction de la longueur d'onde d'excitation et du nombre de photons absorbés. **(a)** et **(b)** : P25, **(c)** et **(d)** : PC50, **(d)** et **(e)** : rutile. Lorsqu'une distinction est faite, les croix droites sont les points obtenus en excitant dans l'UV et les croix penchées sont ceux obtenus sous lumière visible.

Au final, ces résultats montrent que la longueur d'onde d'excitation, aussi bien que le nombre de photons absorbés ont de l'importance sur le nombre de porteurs de charge générés et sur leur déclin. Pour la longueur d'onde d'excitation, deux cas semblent se distinguer : l'excitation dans l'UV, donc à une énergie de photon supérieure au gap et l'excitation dans le visible, à une énergie inférieure au gap. Cette dernière peut avoir deux explications. Dans la première, le signal provient de l'excitation de défauts ou d'impuretés qui *a priori* ne génère pas de trou et donc change les mécanismes de déclin. La deuxième explication est un phénomène d'absorption bi-photonique qui se produirait depuis la bande de conduction. Dans ce cas il y aurait création de paires électron-trou et le mécanisme de déclin serait le même qu'en excitant dans l'UV. Cela serait permis par la forte intensité d'excitation. Cependant, les spectres d'actions suivent l'allure des spectres d'absorption. De plus quelques tests en photocatalyse semblent montrer que le PC50 présente une faible activité sous lumière visible, avec une irradiation sous faible fluence.

Ces résultats penchent en faveur d'une excitation d'impuretés sous lumière visible. La densité d'énergie d'excitation, donc le nombre de photons absorbés, va jouer sur la densité de charges créées, donc va favoriser ou non les recombinaisons directes de paires électron-trou. Il faut noter aussi qu'en lumière visible, les coefficients d'absorption des matériaux sont moindres qu'en lumière UV, donc la profondeur de pénétration de la lumière sera plus importante et donc la densité de charge créée en sera d'autant moins importante.

2.3. Influence de l'énergie d'excitation

Pour compléter l'étude de l'influence de la longueur d'onde, l'influence de la densité d'énergie d'excitation à longueur d'onde fixée va maintenant être étudiée. Elle a été réalisée à deux longueurs d'ondes pour le P25, 330 et 355 nm. Dans le cas du PC50 et du rutile, qui donnent des signaux suffisamment intenses en lumière visible, l'étude a également été faite à 500 nm. Comme à longueur d'onde fixée le nombre de photons absorbés est proportionnel à la densité d'énergie d'excitation, les résultats seront directement présentés en fonction du nombre de photons absorbés.

2.3.a. P25

Les valeurs de I_{max} en fonction de n_{abs} obtenus pour le P25 excité à 330nm et 355 nm sont présentées **Fig. 67a** et **b**. Aux deux longueurs d'onde, les courbes croissent de manière non-linéaire. Elles s'ajustent très bien avec des lois allométriques en n_{abs}^α , où α vaut respectivement 0,49 et 0,56 à 330 nm et 355 nm. Les rapports I_{40ns}/I_{max} et $I_{4\mu s}/I_{40ns}$ en fonction de n_{abs} en excitant à 330 nm et 355 nm sont présentés **Fig. 67c** et **d**. Dans les deux cas, les valeurs des rapports de déclin sont à peu près constantes avec n_{abs} et identiques que ce soit en excitant à 330 ou 355 nm.

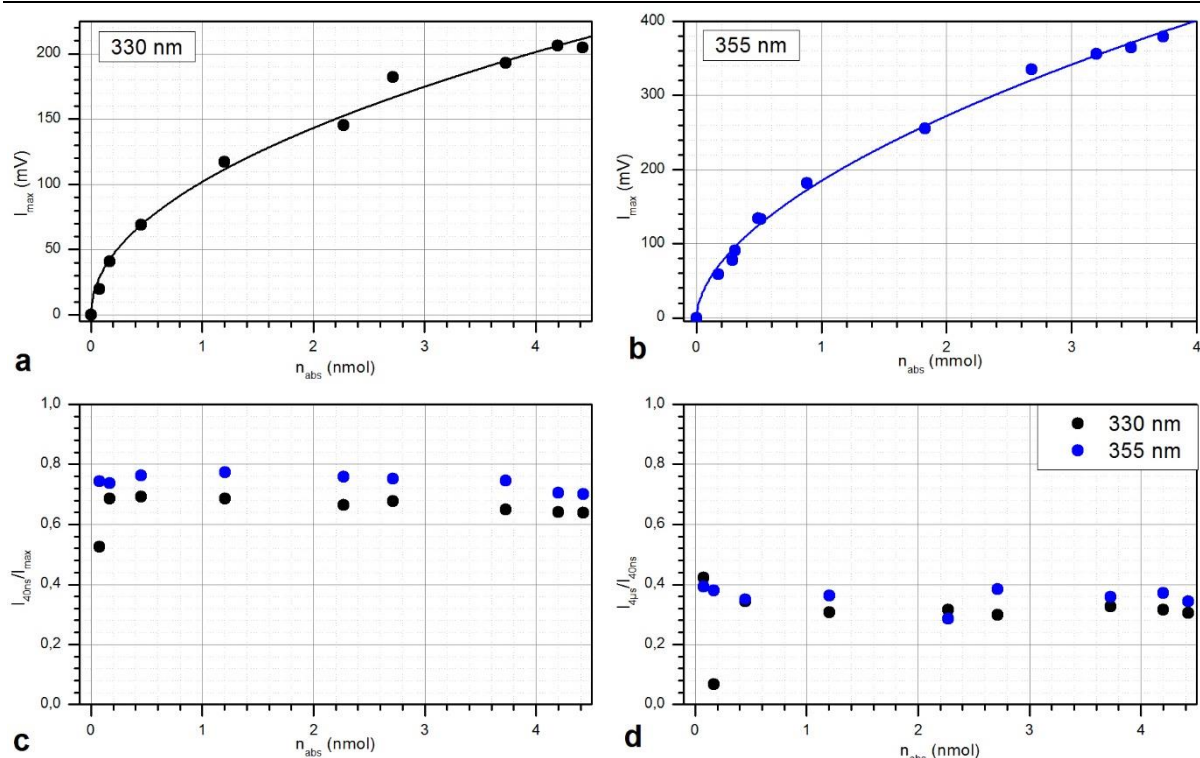


Fig. 67 Influence de n_{abs} sur les valeurs de I_{max} obtenus pour le P25 lorsqu'il est excité à 330 nm (a) et à 355 nm (b). Les courbes en traits pleins représentent les résultats d'ajustement allométriques. Rapports des déclin I_{40ns}/I_{max} (c) et $I_{4\mu s}/I_{40ns}$ (d) du P25 excité à 330 nm (en noir) et 355 nm (en bleu), en fonction de n_{abs} .

2.3.b. PC50

La Fig. 68 présente l'ensemble des courbes (I_{max} , rapports de déclin) obtenus aux trois longueurs d'onde d'excitation. Encore une fois, il est possible d'ajuster la courbe $I_{max} = f(n_{abs})$ par des lois allométriques lorsque l'excitation est réalisée dans l'UV. En excitant à 500 nm, la relation semble linéaire entre I_{max} et n_{abs} . Le rapport I_{40ns}/I_{max} est à peu près constant quelle que soit l'énergie d'excitation et n_{abs} . $I_{4\mu s}/I_{40ns}$ en fonction de n_{abs} semble constant et de même valeur en excitant dans l'UV et de valeur un peu plus élevée en excitant dans le visible, signe que le déclin devient un peu plus lent lorsque l'excitation est faite en lumière visible.

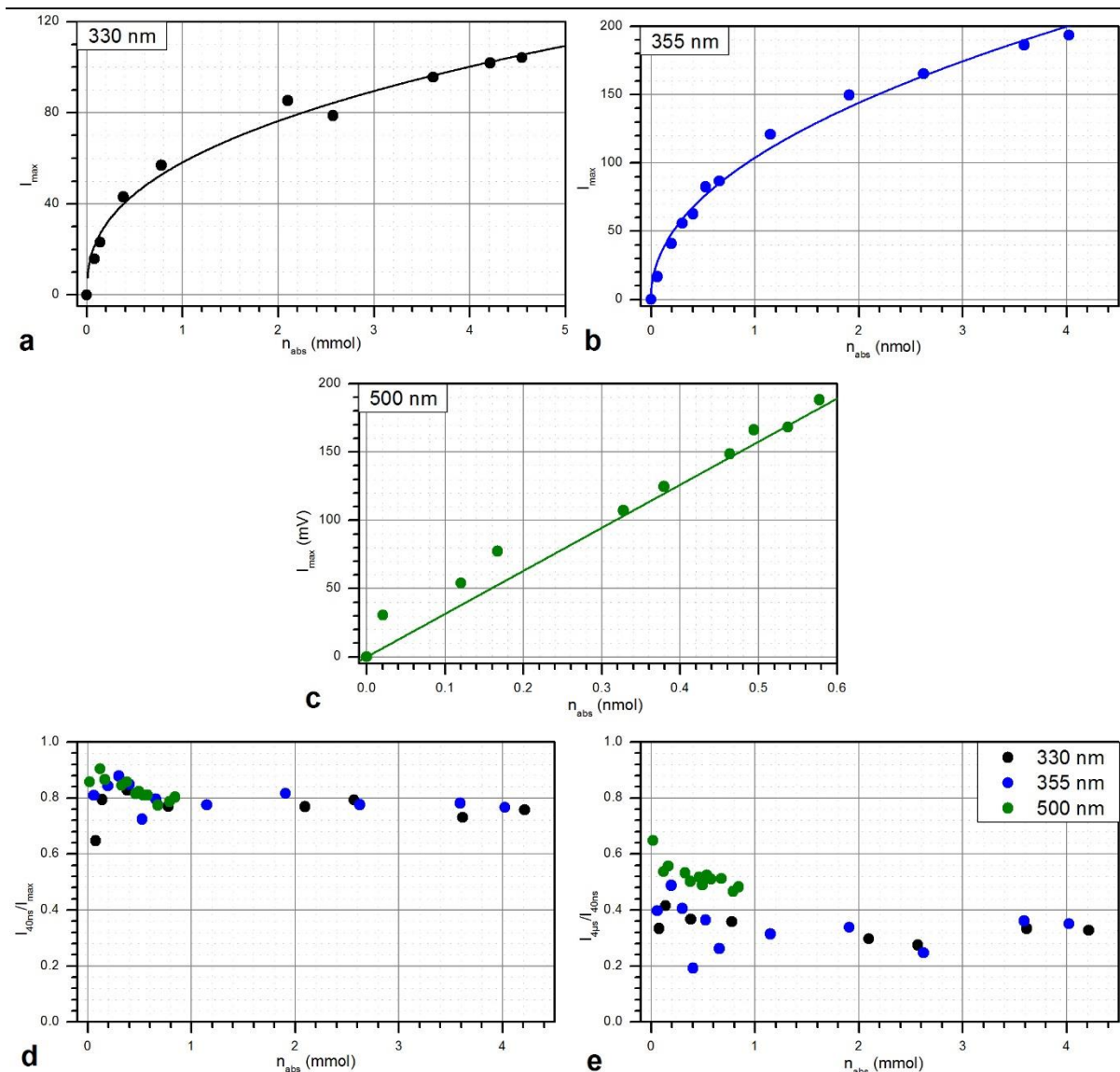


Fig. 68 Influence de n_{abs} sur les valeurs de I_{max} obtenus pour le PC50 lorsqu'il est excité à 330 nm (a), à 355 nm (b) et à 500 nm (c). Les courbes en traits pleins représentent les résultats d'ajustement allométriques ou linéaires. Rapports des déclins I_{40ns}/I_{max} (d) et $I_{4\mu s}/I_{40ns}$ (e) du PC50 excité à 330 nm (en noir), 355 nm (en bleu) et 500 nm (vert) en fonction de n_{abs} .

2.3.c. Rutile

La Fig. 69 présente l'ensemble des courbes (intensités, déclins) obtenues pour le rutile. Comme pour le PC50, I_{max} croît de manière sous-linéaire en excitant à 330 nm et 355 nm et plutôt linéaire en excitant à 500 nm. Le rapport I_{40ns}/I_{max} est légèrement décroissant avec n_{abs} avec les mêmes valeurs en excitant dans l'UV. En excitant à 500 nm, les valeurs de I_{40ns}/I_{max} sont un peu plus élevées que dans l'UV et la courbe présente une allure en cloche, passant par un maximum.

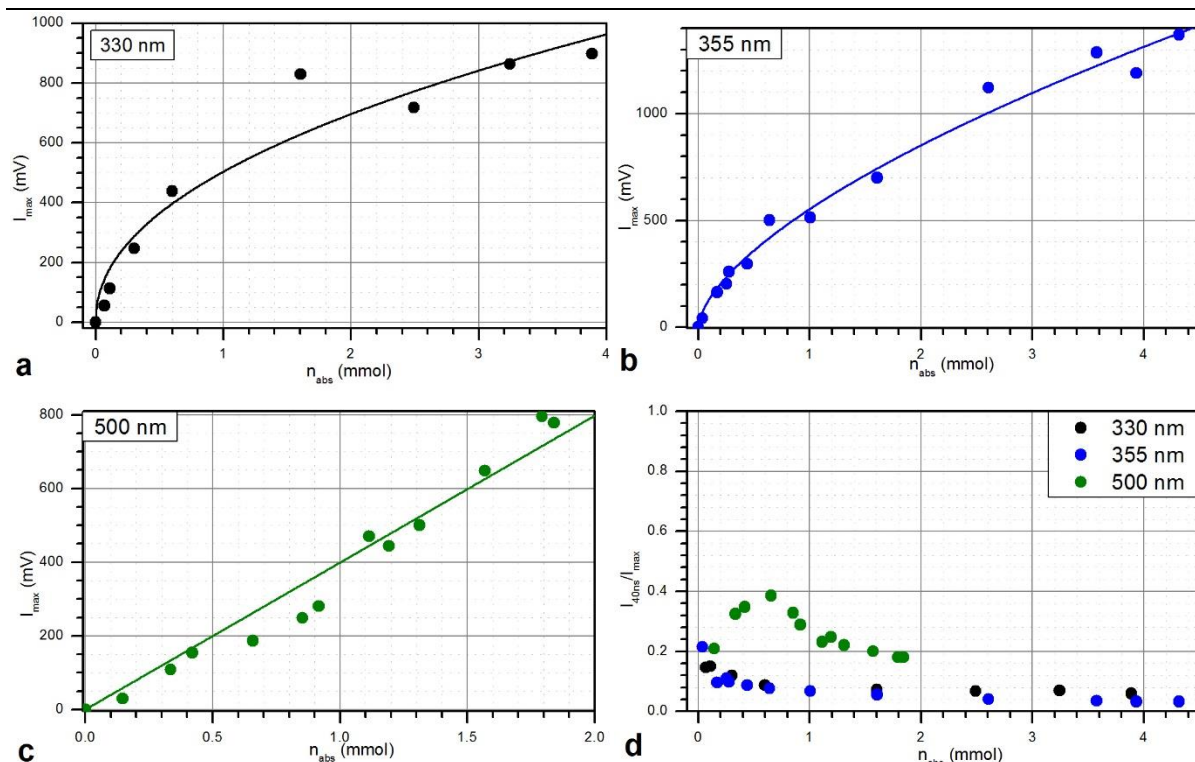


Fig. 69 Influence de n_{abs} sur les valeurs de I_{max} obtenus pour le rutile lorsqu'il est excité à 330 nm (a), à 355 nm (b) et à 500 nm (c). Les courbes en traits pleins représentent les résultats d'ajustement allométriques ou linéaires. Rapports des déclins I_{40ns}/I_{max} (d) du rutile excité à 330 nm (en noir), 355 nm (en bleu) et 500 nm (vert) en fonction de n_{abs} .

2.3.d. Discussion

Dans tous les cas étudiés, la courbe $I_{max} = f(n_{abs})$ peut être ajustée par une loi allométrique du type $I_{max} = K \cdot n_{abs}^\alpha$, où α est inférieur à 1 en excitant dans l'UV et égal à 1 (cas linéaire) en excitant dans le visible. La **Table 5** rassemble l'ensemble des paramètres d'ajustements obtenus. On constate qu'en excitant dans l'UV, le coefficient α est souvent proche de 0,5. Cela correspondrait à un rendement quantique (équivalent à I_{max}/n_{abs}) qui diminuerait avec la racine de n_{abs} , résultat déjà constaté dans d'autres études [42],[45],[62]. Le caractère linéaire de l'évolution de I_{max} signifie que le rendement quantique de génération d'électron η (lié à I_{max}/n_{abs}) est constant, donc probablement égal à 1. Cela suggère qu'aucune recombinaison directe n'a lieu pendant le pulse d'excitation, ce qui est compatible avec un mécanisme d'excitation depuis des niveaux situés entre les bandes d'énergie. Cependant, il se peut aussi que le caractère linéaire ne soit qu'apparent et dû simplement au fait que le nombre de photons absorbés soit très faible, et que l'on se trouve dans le régime « basse énergie » observé dans d'autres études.

Pour les trois échantillons, les paramètres (K , α) sont plus élevés à 355 nm qu'à 330 nm, ce qui suggère un rendement global de génération de porteurs de charge plus élevé en excitant à 355 nm, bien que le coefficient d'absorption soit plus élevé à 330 nm dans les cas du P25 et du PC50. Cela montre aussi que les courbes $I_{max} = f(n_{abs})$ sont non superposables d'une longueur d'onde à l'autre. Deux explications peuvent être évoquées : soit la densité de porteurs de charge générés pendant l'excitation est beaucoup plus importante à 330 nm, ce qui favorise grandement les recombinaisons directes pendant le

pulse, soit la structure de bande des matériaux est telle que la désexcitation des électrons libres (par recombinaison ou piégeage) est globalement plus favorable à certaine longueur d'onde UV. Cependant, il apparaît que les rapports de déclin I_{40ns}/I_{max} et $I_{4\mu s}/I_{40ns}$ sont très proches et superposables à 330 nm et à 355 nm. Il semble donc que le déclin post-excitation se fasse suivant le même processus à 330 et à 355 nm. Cela penche donc en faveur de la première hypothèse : la densité des paires électrons-trous générées va influencer surtout les recombinaisons géminées rapides, donc la valeur de I_{max} , mais aura peu d'influence sur le déclin des charges à plus long terme.

Échantillon	longueur d'onde (nm)	Ajustement de ($I_{max} = K.n_{abs}^\alpha$)		
		$K(u.a)$	α	Coefficient de corrélation R^2
P25	330	102	0,49	0,9876
	355	185	0,56	0,9940
PC50	330	83	0,39	0,9797
	355	157	0,47	0,9857
	500	315	1	0,9929
rutile	330	504	0,47	0,9337
	355	552	0,62	0,9811
	500	399	1	0,9855

Table 5 Résultats des ajustements des courbes $I_{max} = f(n_{abs})$

L'allure de la courbe $I_{40ns}/I_{max} = f(n_{abs})$ en excitant à 500 nm suggère l'existence d'au moins deux régimes de recombinaison, l'un dominant à faible nombre de photons absorbés, l'autre à fort nombre de photons absorbés.

Au final, un changement notable dans le comportement avec l'intensité d'excitation n'est observé que lorsque l'excitation est faite dans le visible, à 500 nm. Cela confirme certains résultats obtenus sur l'influence de la longueur d'onde d'excitation, à savoir qu'un changement important de comportement et donc de mécanisme de génération/relaxation des porteurs de charge s'opère suivant que l'excitation se fait à une énergie des photons supérieure ou inférieure au gap. L'intensité d'énergie d'excitation va principalement influencer les phénomènes aux temps courts, qui dépendent fortement de la densité de charge créée.

3. Deuxième série : TiO₂ commerciaux, purs et modifiés

Il s'agit ici principalement d'une étude par TRMC de TiO₂ commerciaux de rutile et d'anatase, purs modifiés par des nanoparticules d'or et d'argent. Cette étude a été réalisée à plusieurs longueurs d'onde, une dans l'UV (355 nm) et plusieurs dans le visible (entre 410 et 600 nm), illustrant à nouveau l'influence de la longueur d'onde sur la dynamique des porteurs de charge. Des tests photocatalytiques sur ces échantillons ont également été réalisés [114], [92], et une comparaison avec les résultats en TRMC sera également effectuée.

3.1. Expériences

3.1.a. Préparation des échantillons modifiés

Les TiO_2 commerciaux utilisés sont deux anatases (anatase d'Aldrich, noté an_ald et ST-01 de Ichihara Sangyo Kaisha) et deux rutilles (rutil d'Aldrich, noté rut_ald et TiO-6 fourni par la *Catalyst Society of Japan, CSJ*). Pour modifier les échantillons, ceux-ci ont été mis en suspension dans une solution de méthanol ou de 2-propanol (capteurs de trous), contenant du HAuCl_4 ou du nitrate d'argent AgNO_3 suivant le métal déposé. L'ensemble a ensuite été irradié par des rayonnements UV à 298 K pendant une heure. Les poudres obtenues ont ensuite été centrifugées, lavées, séchées et broyées [114], [92]. Les échantillons modifiés par de l'argent et de l'or seront notés respectivement Ag-xx et Au-xx, où xx est le nom du TiO_2 étudié.

3.1.b. Mesures de TRMC

Les enregistrements des signaux TRMC ont été réalisés en plaçant les échantillons sur la plaque de verre. Les signaux ont été enregistrés à plusieurs longueurs d'onde, à 355 nm dans l'UV et entre 410 et 600 nm suivant les cas dans le visible. Ils ont également été enregistrés sur 3 échelles de temps différentes (500 ns, 5 μs et 50 μs). Le rassemblement des signaux sur ces trois échelles de temps permet d'obtenir un signal complet sur 50 μs , avec suffisamment de points expérimentaux à toutes les longueurs d'onde. Les signaux ont été enregistrés avec le maximum d'intensité d'excitation disponible, sauf dans certains cas en excitant à 410 et 450 nm, où un filtre optique a éventuellement été placé pour éviter d'avoir une saturation du signal électronique.

3.2. Résultats de TRMC

3.2.a. Anatase

Les signaux TRMC obtenus pour an-ald, pur et modifiés, en excitant à 355, 450 et 550 nm sont représentés **Fig. 70a-c**. Ceux-ci sont représentés en nuage de points à partir des signaux obtenus sur les trois échelles de temps pour reconstituer l'ensemble des signaux. Pour effectuer la comparaison sur les signaux à différentes longueurs d'onde, ceux-ci ont été divisés par le nombre de photons incidents (en nano-einstein, nein). Dans l'UV, le signal TRMC est assez intense, et possède une grande durée de vie (supérieur à 50 μs), conformément aux signaux généralement observés sur les anatases. Peu d'influence de la déposition de métal n'est observé sous lumière UV, le signal de Au-an_ald se superpose à celui de an_ald, le signal de Ag-an_ald est légèrement plus intense mais avec le même déclin que les deux autres. Une grande différence entre les composés purs et modifiés est observable cependant en lumière visible. Un signal intense est observé pour an_ald, alors qu'un signal faible qui semble avoir une grande durée de vie est observé sur les échantillons modifiés. Le signal TRMC de an_ald enregistré en excitant à 450 nm est à peu près aussi intense que le signal enregistré en excitant à 355 nm. Pour comparer les déclins dans l'UV et le visible, les signaux normalisés de an_ald obtenus en excitant à 355 nm et

à 500 nm sont représentés **Fig. 70b**. Le déclin du signal apparaît plus lent en excitant à 500 nm qu'en excitant à 355 nm.

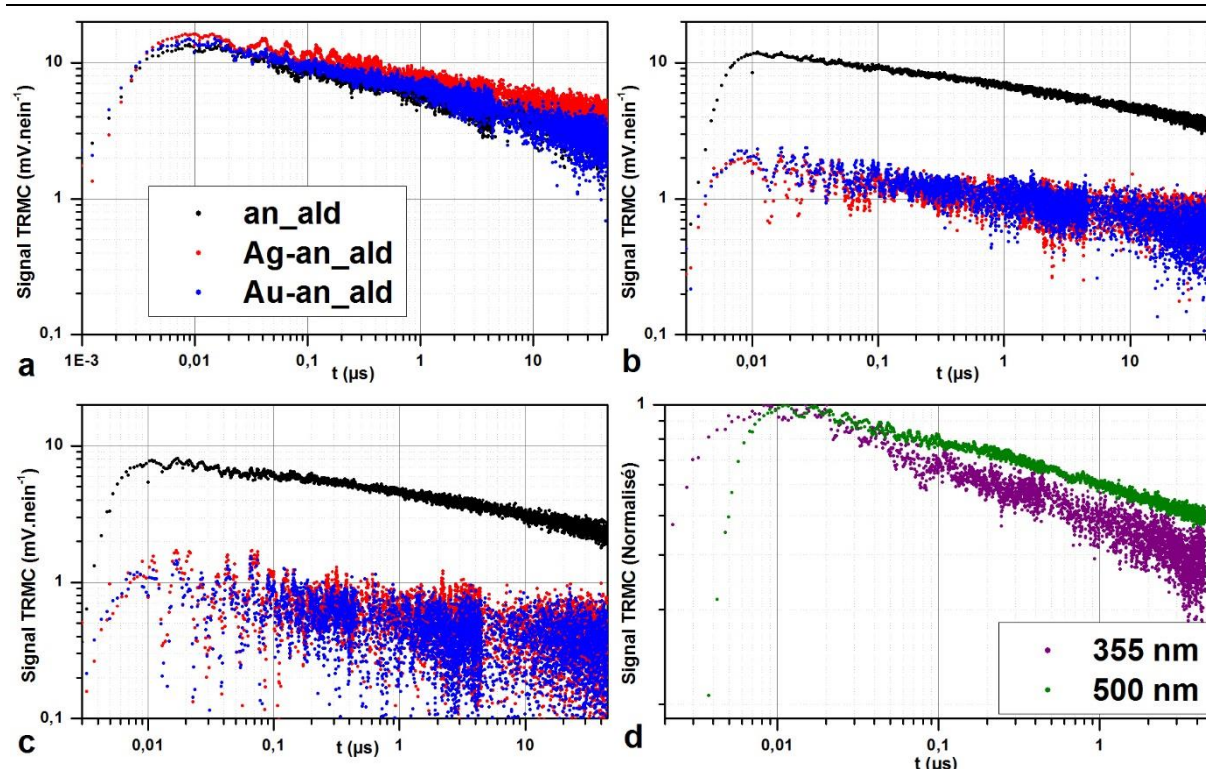


Fig. 70 Signaux TRMC de an_ald purs (en noir) et modifiés par des nanoparticules d'argent (en rouge) et d'or (en bleu) enregistrés en excitant à (a) 355 nm, (b) 450 nm et (c) 550 nm. (d) Signaux TRMC normalisés de an_ald en enregistrés en excitant à 355 nm (violet) et 500 nm (vert).

La déposition d'or et d'argent sur an_ald semble n'avoir aucun effet sur les signaux TRMC dans l'UV, mais un effet important sur les signaux TRMC dans le visible. Cependant, d'après la précédente étude sur le PC50 et le rutile, le signal TRMC observé sous lumière visible a été interprété comme le résultat de l'excitation de défauts ou d'impuretés, donnant lieu à des électrons libres. L'explication est sans doute la même dans le cas de an_ald. Dans ce cas, la faiblesse du signal TRMC observée sous lumière visible après déposition de métal peut signifier que le nombre d'impureté a été réduit. Ainsi il se peut que se ne soit pas le métal en lui-même mais la méthode de déposition du métal (par traitement chimique sous irradiation UV, donc par photocatalyse), qui soit à l'origine des changements observés. Le traitement sous irradiation permettrait d'éliminer certaines impuretés en surface par photocatalyse ou par simple traitement chimique. Le métal déposé ainsi en surface serait alors sans influence sur le signal, même en lumière visible. Une autre étude présentée dans la partie 0 de ce chapitre va dans le sens de cette hypothèse en montrant que de simples lavages peuvent avoir une influence sur le déclin du signal TRMC du TiO₂. La grande perte de signal par « nettoyage de la surface » du matériau montre également l'importance des effets de surface sur la dynamique des porteurs de charge.

Les signaux TRMC obtenus pour les anatases ST-01 pures et modifiés par des métaux, en excitant à 355 nm, sont présentés **Fig. 71**. Les signaux présentent tous une faible durée de vie (de l'ordre de quelque dizaine de nanoseconde), ce qui est assez peu commun pour

des signaux d'anatase. Un autre anatase pur, le PC500, présente également une durée de vie de signal assez faible. Les deux composés ont pour point commun de posséder une très grande surface spécifique, de l'ordre de $300 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et de petites tailles de particules (de l'ordre de 10 nm). Il se peut alors que les deux composés aient des propriétés optoélectroniques similaires. Un résidu de signal est observé pour ST-01 pur à 410 nm, puis aucun signal TRMC n'est observé aux longueurs d'onde supérieures. Cela est peut-être signe d'une grande pureté du matériau en surface.

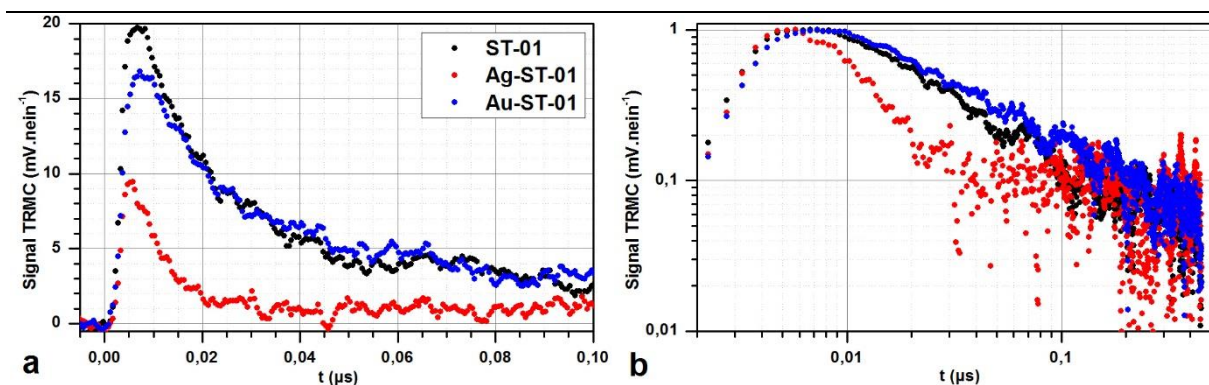


Fig. 71 Signaux TRMC de l'anatase ST-01 enregistrés à 355 nm, pur (en noir), après dépôt d'argent (rouge) et après dépôt d'or (bleu). **(a)** signaux à l'échelle normale, rapportés au nombre de photons incidents et **(b)** signaux normalisés à 1 et en double échelle logarithmique.

Une grande différence est cependant observée dans l'UV après modification par des nanoparticules métalliques. Après dépôt d'or, le signal est légèrement moins intense, et décline légèrement moins vite par rapport au composé pur, comme le montre le signal TRMC normalisé à 1 en double échelle logarithmique (**Fig. 71b**). La perte d'intensité du signal est généralement observée après déposition de métal ([89], [91]), peut-être à cause d'une diminution de l'absorption du matériau dans l'UV, soit à cause d'une capture d'électron par le métal pendant le pulse d'excitation. Le léger ralentissement du déclin du signal est peut-être signe d'une injection d'électrons ou bien d'une capture de trou par l'or lors du déclin. Le dépôt d'argent a pour conséquence une diminution de moitié de l'intensité du signal, ainsi que d'une grande accélération de son déclin (voir **Fig. 71b**), ce qui suggère une importante capture d'électrons par l'argent, qui a déjà été observée.

Ces résultats suggèrent cette fois-ci une forte interaction métal-semi-conducteur, particulièrement dans le cas du dépôt d'argent. Deux raisons peuvent être évoquées pour expliquer que l'anatase ST-01 interagisse avec les nanoparticules métalliques et pas an_ald. La première peut provenir de la surface spécifique de ST-01 presque 6 fois plus élevée que an_ald, qui permet donc une plus grande couverture par les nanoparticules métalliques sur sa surface et donc permet plus d'interaction avec celle-ci. La seconde hypothèse viendrait de la position des bandes d'énergie, qui peut différer légèrement d'une structure à l'autre. La morphologie des nanoparticules influe sur la structure de bande, notamment l'énergie du gap augmente légèrement lorsque la taille des particules diminue [13]. La structure de bande, et notamment la position des bandes de conduction et de valence peuvent déterminer les possibilités d'interaction avec les espèces en surface du matériau. Dans le cas de ST-01, elle serait favorable à l'interaction avec les métaux (notamment à l'injection d'électrons du TiO_2 vers l'argent, ce qui implique une bande de conduction du

TiO₂ plus haute en énergie que celle de l'argent). Il est probable que ces deux effets opèrent en même temps, la surface spécifique étant liée à la taille des particules, et donc à la structure de bande : une plus grande surface spécifique implique des particules plus petites, et donc à énergie de gap plus élevé.

3.2.b. Rutile

Le rutile TiO-6 ne donne aucun signal notable, que ce soit en excitant à 355 nm (**Fig. 72a**), ou en excitant dans le visible, y compris à 450 nm (**Fig. 72b**) et 550 nm, proche de la zone de résonance plasmonique de l'argent et de l'or respectivement [92],[114]. Il se peut simplement que la structure de ce TiO₂ contienne une grande part de zone amorphe, ce qui ne permet pas d'observer de signaux en TRMC.

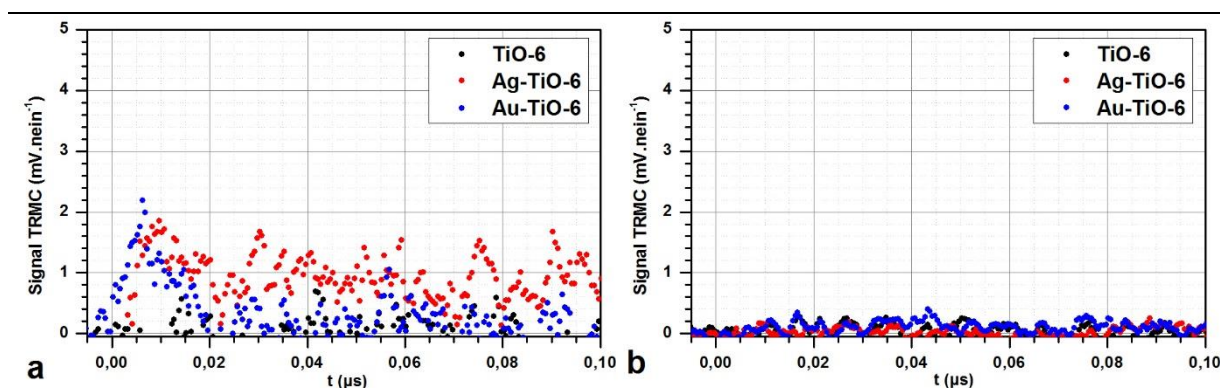


Fig. 72 Signaux TRMC du rutile TiO6 pur et modifié enregistrés en excitant **(a)** à 355 nm et **(b)** à 450 nm

En revanche, rut_ald présente un signal TRMC intense, en excitant dans l'UV et dans le visible, comme le montre les **Fig. 73a-d**. Il faut noter que ce rutile provient d'une série et d'un lot différent du rutile étudié dans la partie 1 de ce chapitre. Cela se confirme par les signaux de TRMC, qui sont tous deux très différents. Ici le signal de rut_ald pur présente une assez grande durée de vie, contrairement aux observations qui sont généralement faites sur les rutilles. L'autre particularité est qu'en excitant à 355 nm (**Fig. 73a**), le déclin du signal semble se produire suivant trois processus, à trois échelles de temps différents et tous marqués par une rupture de pente (en échelle logarithmique) importante. La première phase de déclin semble se produire dans les 100 premières nanosecondes et semble être la phase de déclin la plus rapide. La seconde dure environ 500 ns et semble être la plus lente. La troisième a lieu aux temps plus longs, au-delà de la microseconde. En excitant à 410 nm (**Fig. 73b**) le signal présente une allure très différente par rapport à 355 nm : il est plus intense et ne présente que deux phases de déclin : la première, plus rapide que la première phase à 355 nm, comme le montre les signaux normalisés sur la **Fig. 73f**, puis après 500 ns, présente un déclin lent, d'allure similaire à la deuxième phase de déclin, mais avec une très longue durée de vie, de l'ordre de la dizaine de microsecondes. Lorsque l'excitation a lieu plus loin dans le visible, comme à 450 et 550 nm (**Fig. 73c et d**) le signal TRMC est encore très différent du signal à 355 et 410 nm. La première phase de déclin rapide semble avoir disparu, et le déclin dans les 500 premières nanosecondes est comparable à la deuxième phase de déclin à 355 nm, ce qui suggère que les phénomènes associés sont identiques. Après 500 ns, le signal semble décliner

rapidement, comme pour l'échantillon excité à 355 nm. On note aussi que l'excitation aux longueurs d'onde correspondant à la résonance plasmonique de chacun des échantillons ne semble pas avoir d'effet particulier.

Après modification par des nanoparticules d'or et d'argent, l'intensité du signal à 355 nm est plus faible et le déclin dans la première phase est un peu plus rapide, avec un effet légèrement plus marqué dans le cas de l'argent. Puis le déclin est légèrement plus lent dans la deuxième phase, puis identique à rut_ald dans la troisième phase de déclin. En excitant à 410 nm, la baisse d'intensité du signal est beaucoup plus marquée entre les échantillons modifiés et l'échantillon pur. L'intensité maximale du signal de Au_rut_ald est un peu plus basse que celle de Ag_rut_ald, mais son déclin est légèrement plus lent dans la deuxième phase du déclin. Dans le visible plus lointain, le signal des échantillons modifiés est beaucoup moins intense, alors que celui de l'échantillon pur reste comparable aux signaux à 355 nm. Le déclin ne semble alors avoir lieu que suivant une seule phase.

La longueur d'onde d'excitation a clairement une grande influence ici sur le signal TRMC. Trois cas semblent se produire sur les déclins des signaux TRMC : le premier lorsque l'excitation a lieu dans l'UV, le second à la limite entre l'UV et le visible (autour de 400 – 410 nm) et le troisième dans le visible (au-delà de 410 nm). La première phase de déclin observée à 355 nm doit correspondre à une phase de recombinaison du second ordre, très rapide. Les deux phases suivantes correspondent probablement à un phénomène de piégeage. Il se peut que deux types de pièges distincts coexistent au sein du matériau, et que chacun opère à différentes échelles de temps. Le spectre d'absorption du matériau semble montrer que celui-ci présente encore une absorption à 410 nm [114]. Compte tenu de la forte densité d'excitation et de l'absorption élevée du matériau à cette longueur d'onde, il se peut qu'à cette longueur d'onde, une très forte densité de charges soit créée, qui favorise grandement les recombinaisons du second ordre et qui peut expliquer le déclin très rapide. L'excitation dans le visible se produit à partir de niveaux d'énergie situés dans le gap, il n'y a donc logiquement pas de création de trous dans le matériau, ce qui limite les phénomènes du second ordre, ainsi le déclin ne peut se produire que par piégeage, comme semble le confirmer les signaux TRMC.

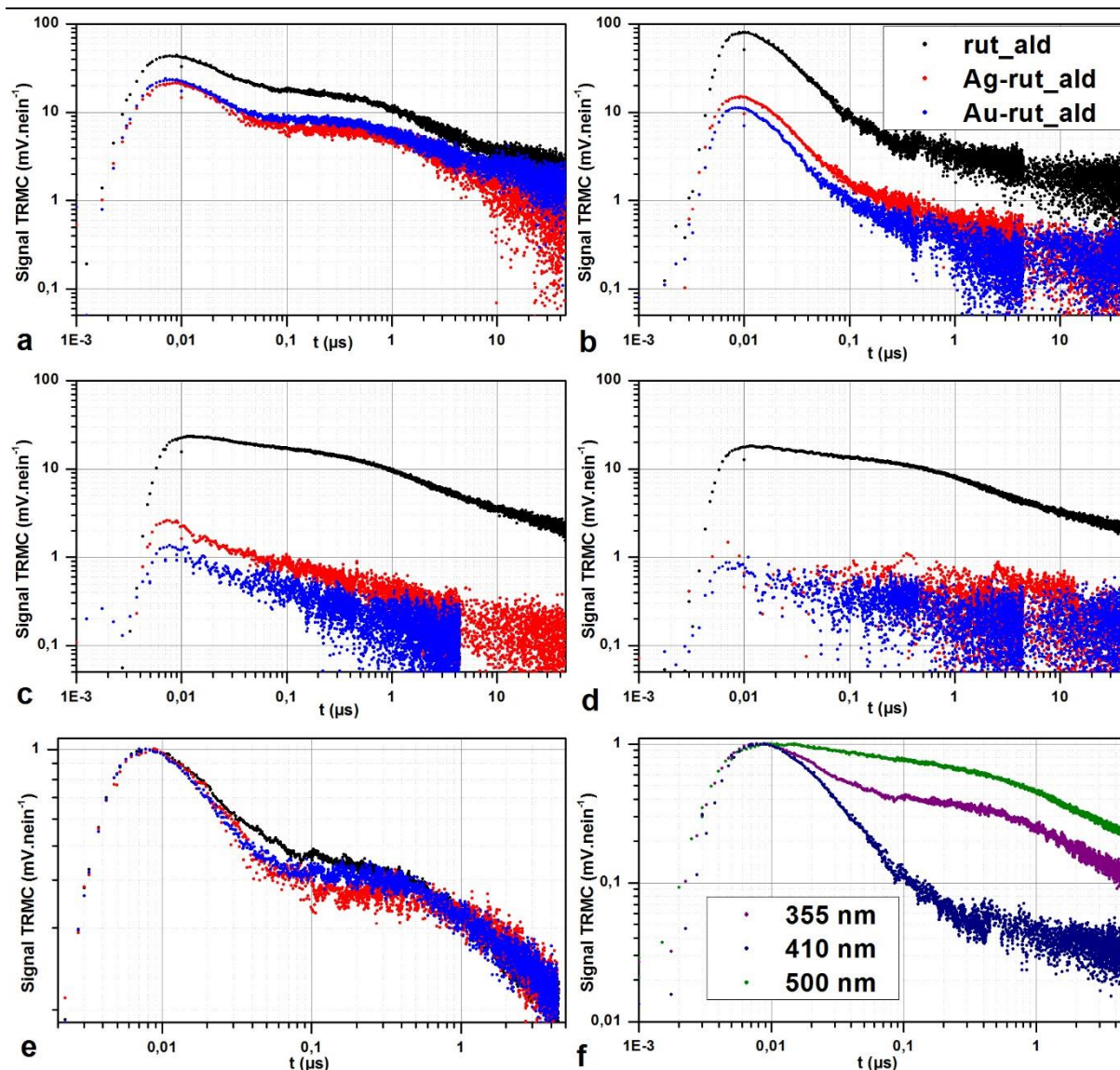


Fig. 73 Signaux TRMC de rut_ald pur (en noir) et modifié par de l'argent (en rouge) ou de l'or (en bleu) obtenus en excitant à **(a)** 355 nm, **(b)** 410 nm, **(c)** 450 nm et **(d)** 550 nm. **(e)** Signaux TRMC normalisés des échantillons purs et modifiés excités à 355 nm. **(f)** Signaux TRMC normalisés de rut_ald pur, excité à 355 nm (violet), 410 nm (bleu) et 500 nm (vert)

L'effet de la déposition de métal semble plus prononcé en excitant dans le visible que dans l'UV. Il se peut alors que ce soit dû à la réduction d'impuretés par le traitement effectué lors de la déposition. Cependant un effet dû aux métaux eux-mêmes semble être observé dans l'UV, probablement un effet de capture d'électrons.

Les résultats montrent ici que la comparaison d'échantillons de même phase cristalline donne des résultats très différents. Cela confirme donc également que la dynamique des porteurs de charge est très sensible aux effets de microstructure, de cristallinité et de pureté du matériau.

3.3. Comparaison avec les résultats de photocatalyse

En photocatalyse, une nette amélioration de la réaction photocatalytique de décomposition de l'acide acétique sous irradiation UV est observée après modification de ST-01, ce résultat peut être corrélé avec l'effet de diminution du signal TRMC associé à une capture d'électrons par les métaux, favorable à la photocatalyse car probablement réversible. Il en est de même pour rut_ald, ce qui semble confirmer qu'une interaction métal-semi-conducteur a bien lieu et est bien observée en TRMC. L'anatase an_ald présente elle aussi une amélioration notable après déposition d'or, ce qui semble en contradiction avec les signaux TRMC qui ne montrent pas de différence à 355 nm. Il se peut alors que le métal interagisse avec le semi-conducteur à des temps non mesurables par TRMC (inférieurs à la nanoseconde ou supérieurs à la centaine de microsecondes). Il se peut aussi que le métal ait un effet catalytique ou photocatalytique qui lui est propre, indépendamment du semi-conducteur. Enfin il se peut simplement que le traitement de surface élimine les impuretés en surface et laisse plus de sites libres pour les polluants modèles en photocatalyse. Dans ce cas, le métal n'aurait pas d'effet à proprement parler ni sur la photocatalyse ni sur la dynamique des porteurs de charge.

La modification par les métaux semble également améliorer l'efficacité pour la photocatalyse sous lumière visible. Le dépôt d'argent est particulièrement efficace pour rut_ald et ST-01 sur la réaction d'oxydation du 2-propanol, alors que le dépôt d'or sur an_ald semble améliorer grandement l'efficacité de cette réaction photocatalytique. Ici il est difficile de distinguer l'effet du métal en TRMC. L'explication généralement admise est que l'excitation de plasmons de surface des nanoparticules métalliques qui serait à l'origine de cette amélioration [115]. Il a été proposé notamment que l'excitation des plasmons permet l'injection d'électrons du métal vers le TiO_2 engendrant des électrons libres dans le semi-conducteur. Cependant cela impliquerait la création d'un signal en TRMC, qui n'est pas observé ici. Des analyses de spectroscopie ultra rapide résolue en temps ont montré qu'un transfert d'électron de nanoparticules d'or vers des nanoparticules de TiO_2 a bien lieu, mais sur une durée inférieure à la picoseconde [116]. Il se peut alors que cet effet soit à l'origine de l'amélioration en photocatalyse, puisque certains phénomènes photocatalytiques ont lieu dans cet ordre de durée. Mais il se peut aussi que l'effet photocatalytique observé par l'excitation plasmonique ne soit pas dû à un phénomène électronique mais autre, comme par exemple à des effets d'échauffement local. L'effondrement des signaux observés sous lumière visible en présence des métaux peut aussi être interprété comme une capture importante d'électrons par les nanoparticules, qui joueraient le même rôle, dans l'UV comme dans le visible. L'effet photocatalytique observé ne serait alors pas dû à une excitation plasmonique. Cependant cette dernière hypothèse est peu probable, puisqu'aucun signal TRMC n'est observé dans le cas de ST-01 pur et modifié, et il semble peu probable que l'effondrement du signal observé en lumière visible en TRMC soit uniquement dû aux métaux, auquel cas le même type d'effondrement devrait être observé en photocatalyse. Plus de détails sur les conditions et les résultats de photocatalyse sont présentés dans les ref. [92],[114].

Le TiO-6 semble inactif en photocatalyse, ce qui est en accord avec les résultats de TRMC, ou ce composé ne présente pas de signal.

Au final, cette étude semble montrer qu'un lien peut être en général établi entre TRMC et photocatalyse sous lumière UV après modification du TiO₂ par un métal, mais l'effet en lumière visible semble moins évident, soit parce que la méthode de dépôt a plusieurs effets sur la structure et l'état de surface du matériau qui « masquent » l'effet du métal lui-même, soit parce que l'effet est inobservable à l'échelle des temps d'observation, soit parce que l'influence du métal sur la photocatalyse n'est pas directement liée à la dynamique des porteurs de charge dans le TiO₂.

4. Modification du P25 par des nanoparticules de bismuth zéro-valent

Dans ce travail, du bismuth métallique a été déposé sur du TiO₂ P25. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par spectroscopie de photoélectrons X, par des méthodes de microscopie par transmission et par spectroscopie de réflectance diffuse. Des tests de photocatalyse d'oxydation du phénol et de la rhodamine b ont été réalisés, sous lumière UV et sous lumière visible. Dans le même temps les signaux TRMC des échantillons ont été enregistrés en excitant sous lumière UV et sous lumière visible. Les résultats ont montré une amélioration de l'efficacité du matériau sous lumière visible en lien avec l'apparition d'un signal en TRMC. La description des expériences et les résultats des caractérisations seront brièvement décrits dans ce travail, ainsi que le détail des signaux TRMC obtenus en lien avec l'activité photocatalytique. Plus de détails sur les expériences et caractérisations sont donnés dans la référence [93].

4.1. Expériences

4.1.a. Préparation des échantillons et caractérisations optiques et structurales

Les nanoparticules de bismuth Bi ont été synthétisées sur le P25 (en suspension) par réduction radiolytique de Bi³⁺ (en solution de BiCl₃, 10⁻³ M en présence de 0,1 M de 2-propanol) avec divers fractions massiques x de Bi ($x = 0,1 ; 0,3 ; 0,5 ; 1$ et 2) et les échantillons correspondant obtenus par la suite seront ensuite notés x -Bi-TiO₂. L'irradiation gamma a été faite à l'aide d'une source panoramique de ⁶⁰Co, avec un débit de dose de 3 kGy.h⁻¹ pendant 2h. Les échantillons obtenus ont une couleur légèrement grisâtre.

Des clichés de microscopie électronique à balayage par transmission (MEBT) ont été obtenus pour ces échantillons. Des spectres de réflectance diffuse ont été effectués en utilisant le même appareillage et les mêmes conditions que pour obtenir les spectres DRS du P25 et du PC50 décrits précédemment. La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) a été employée pour caractériser l'état de Bi sur le P25.

4.1.b. Expériences de TRMC et de photocatalyse

Les signaux TRMC ont été enregistrés en déposant les échantillons sur la plaque de verre et en les excitants à 355 nm, 410 nm, 450 nm et 500 nm.

Principalement deux réacteurs ont été utilisés pour les tests de photocatalyse. Le premier réacteur a été illuminé par de la lumière visible grâce à une lampe au xénon équipée d'un filtre optique coupant les longueurs d'onde inférieures à 450 nm. Le second réacteur a été illuminé par une lampe simulant la lumière solaire. L'activité photocatalytique des poudres a été évaluée en mesurant la vitesse de décomposition du phénol et de la rhodamine b, toutes les deux en solution aqueuse. La concentration en phénol en fonction du temps a été déterminée par chromatographie liquide haute performance (HPLC, pour *High Performance Liquid Chromatography*), celle de la rhodamine par spectroscopie UV-Vis. La quantité de carbone organique totale (COT) a également été déterminée. Un troisième réacteur, directement exposé à la lumière solaire, au Maroc, a également été utilisé pour les expériences.

4.2. Résultats et discussions

4.2.a. Caractérisations

Les clichés de MEBT (**Fig. 74a**) montrent une répartition homogène des nanoparticules de bismuth sur le P25, avec des tailles moyennes de cluster allant de 1,2 nm et 1 nm jusqu'à une taille sub-nanométrique pour les échantillons chargés à 2% et 0,5% en masse. Les caractérisations par XPS montrent un pic dédoublé pouvant correspondre aux pics Bi 4f_{7/2} et Bi 4f_{5/2}, dont les positions (162,0 et 156,7 eV) sont en bon accord avec les valeurs tabulées des énergies de liaison du bismuth métallique (**Fig. 74b**). Les spectres DRS (**Fig. 74c**) montrent un léger décalage du gap optique vers longueurs d'ondes visibles lorsque le P25 est chargé en Bi. Cela peut être attribué à la stabilisation de la bande de conduction du TiO₂ par les nanoparticules métalliques.

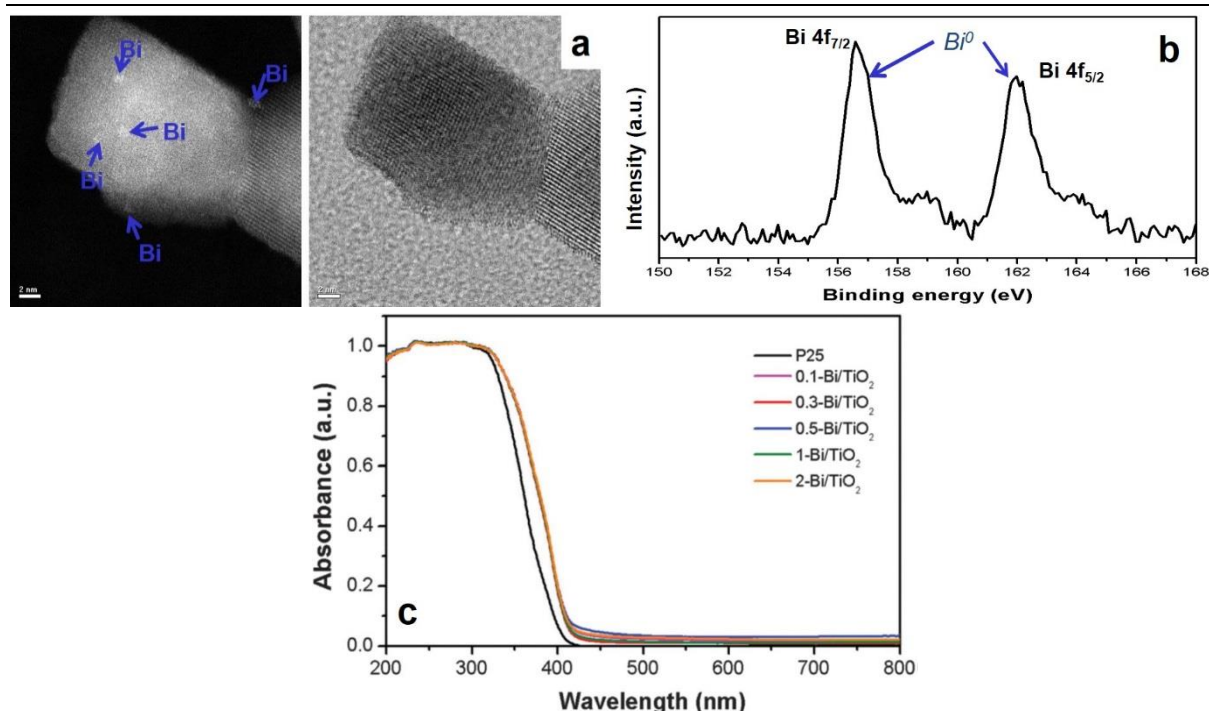


Fig. 74 **(a)** Images MEET de 0,5-Bi-TiO₂. L'image de gauche est la *high-angle annular dark field* (HAADF) et l'image de droite la *Bright field* (BF). **(b)** Spectre XPS de 1-Bi-TiO₂. **(c)** Spectre DRS du P25 pur et des échantillons modifiés, directement issus de la ref [93].

4.2.b. Expériences de photocatalyse et de TRMC

Le P25 seul est inactif en photocatalyse sous lumière visible, parce que l'énergie des photons d'illumination est inférieure à l'énergie du gap. En revanche, la minéralisation complète des deux polluants modèles (phénol et rhodamine b, suivi par le COT) est efficace sous lumière visible avec les x -Bi-TiO₂. La dégradation la plus rapide est obtenue pour 0,5-Bi-TiO₂ : après 230 minutes d'irradiation, 100% de la rhodamine b et 30% du phénol ont été dégradés. De même 0,5-Bi-TiO₂ présente la meilleure efficacité pour la dégradation du phénol. La **Fig. 75a** présente la courbe de dégradation du phénol en fonction du temps avec chacun des photocatalyseurs. La meilleure efficacité de 0,5-Bi-TiO₂ peut s'expliquer soit par une meilleure couverture, soit par une meilleure interaction avec le TiO₂ pour cette concentration en Bi. Il se peut qu'au-delà de cette concentration, Bi se comporte comme un centre de recombinaison des charges. Dans le même temps, aucune amélioration notable de la photocatalyse n'est détectée sous lumière UV-Vis, comme l'illustre la courbe de dégradation du phénol sous lampe solaire, **Fig. 75b**. On peut noter aussi que les expériences de photolyse (irradiation des polluants modèles sans TiO₂) ne donnent aucune dégradation notable.

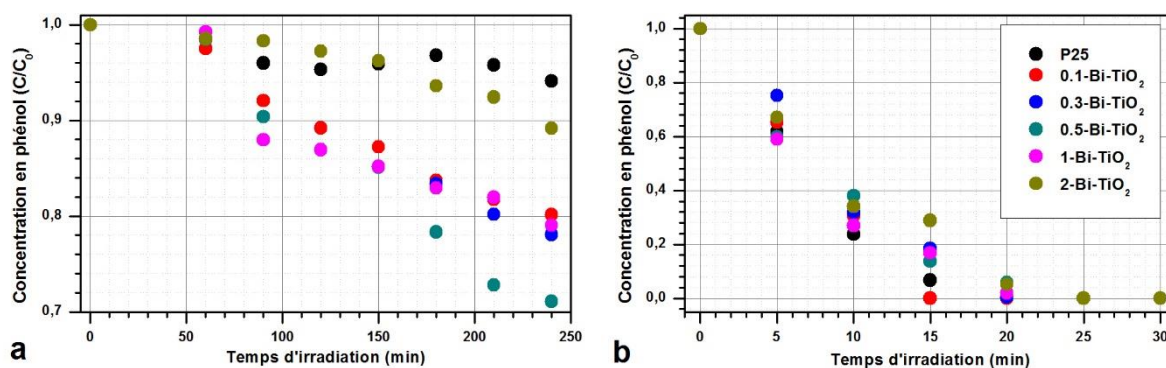


Fig. 75 Évolution de la concentration en phénol en fonction du temps d'irradiation lors des expériences de photocatalyse avec les échantillons de P25 et de P25 modifié par Bi. **(a)** irradiation en lumière visible (>450 nm), **(b)** irradiation en lumière UV-Vis (lampe solaire).

Les signaux TRMC enregistrés à 355 nm (**Fig. 76**) des TiO₂ modifiés sont un peu plus intenses que pour le TiO₂ seul, cela suppose une augmentation du nombre d'électrons dans le TiO₂ et suggère une injection d'électron du bismuth vers le TiO₂. L'allure des déclin des signaux reste cependant identique avec le P25 seul ou modifié. Ce résultat combiné à la faible variation en photocatalyse montre la faible influence du bismuth sous irradiation UV, pour laquelle les processus d'excitation directe du P25 doivent prédominer sur la création indirecte de charge.

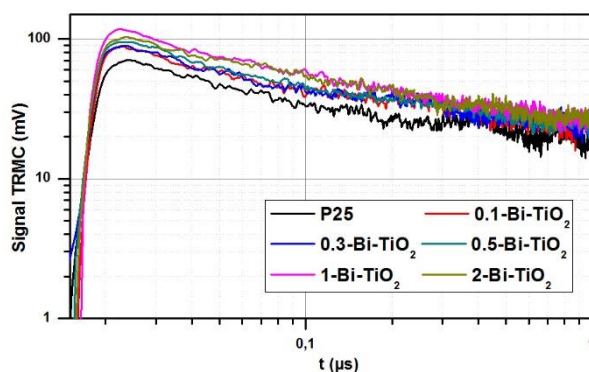


Fig. 76 Signaux TRMC du P25 seul et modifié par du Bi obtenus en excitant à 355 nm.

En revanche, les signaux enregistrés sous lumière visible (**Fig. 77**), notamment à 450 nm, montrent de réelles différences entre le P25 pur et modifié. Un signal est observé avec les échantillons modifiés quand le P25 ne présente pas de signal. Ce signal est plutôt faiblement intense, à grande durée de vie et prouve qu'il y a production d'électrons dans la bande de conduction du TiO₂ modifié, par injection depuis les nanoparticules de Bi excitées. Cette génération de porteurs de charge peut expliquer l'activité photocatalytique en irradiant par de la lumière visible. Un signal TRMC est aussi observé en excitant à 500 nm, mais plus aucun signal n'a lieu à 550 nm. Cela suggère que la sensibilisation est efficace pour la photocatalyse jusqu'à une longueur d'onde inférieure ou égale à 550 nm.

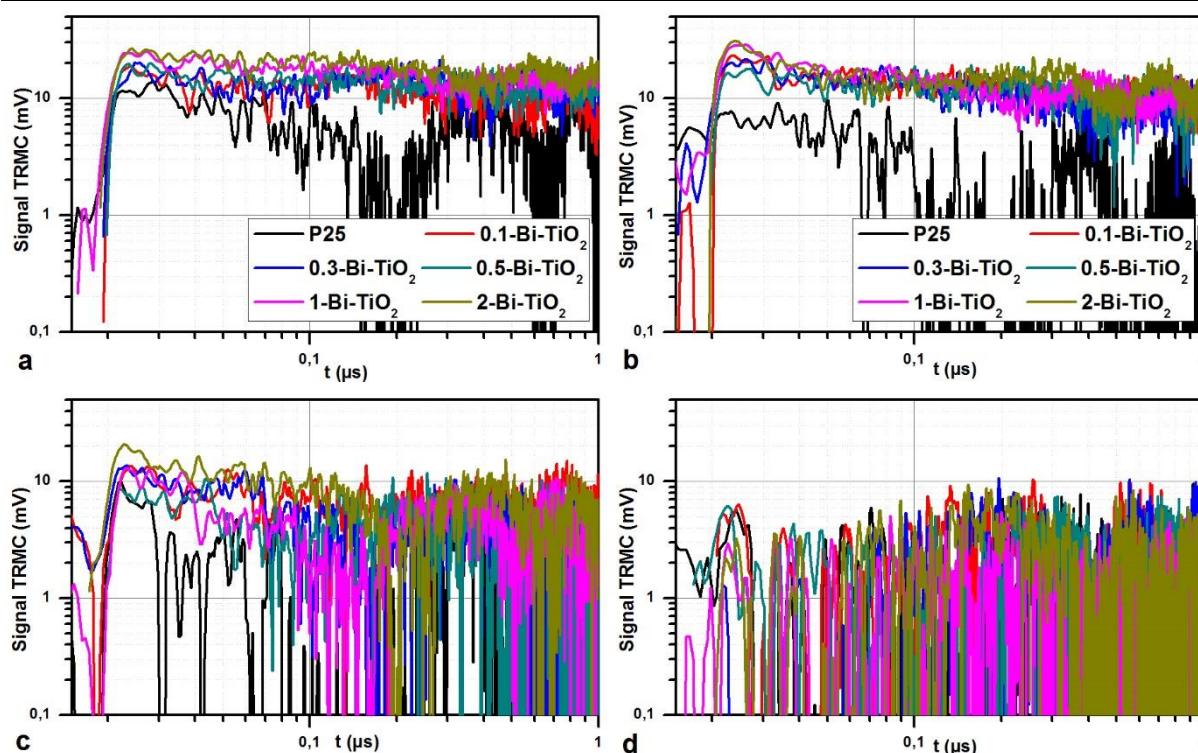


Fig. 77 Signaux TRMC du P25 seul et des x -Bi-TiO₂ obtenus en excitant à **(a)** 410 nm, **(b)** 450 nm, **(c)** 500 nm et **(d)** 550 nm.

Cette étude est prometteuse, puisqu'elle démontre la sensibilisation du TiO₂ en lumière visible par un matériau relativement peu coûteux et peu toxique, comme le bismuth. De plus, il se trouve que les expériences sur plusieurs cycles de photocatalyse sont reproductibles, ce qui tend à prouver la stabilité du système. De plus les expériences en irradiant directement par la lumière du soleil montrent également une bonne activité des échantillons modifiés, avec une meilleure efficacité pour le 0,5-Bi-TiO₂.

Études de TiO₂ synthétisés en laboratoire

1. Position du problème

Dans le cadre du projet ANR PhotoNorm, des TiO₂ ont été synthétisés en laboratoire et caractérisés, dans le but d'obtenir des matériaux à forte activité photocatalytique, et de mieux comprendre les relations entre la structure, l'activité en photocatalyse et les propriétés optoélectroniques des matériaux.

À ces fins, de nombreuses méthodes de synthèse ont été employées pour synthétiser les TiO₂, ce qui donne un grand nombre de matériaux de phases et de microstructures très différentes (taille et forme des cristaux). De nombreuses caractérisations ont été réalisées : microscopie électronique à transmission (MET), diffraction des rayons X, spectres Raman, mesures de spectres d'absorption UV-Visible, *etc.* L'ensemble de ces caractérisations a

permis de déterminer la structure, la forme et la taille des cristaux, ainsi que la surface spécifique et l'énergie du gap de chacun des matériaux. Des tests photocatalytiques ont été réalisés, principalement en phase aqueuse (pour la dépollution de l'eau) sur les réactions de dégradation du phénol et de l'acide formique, mais également en phase gaz (pour la purification de l'air) sur la réaction de dégradation du toluène. La photocatalyse a été principalement réalisée en irradiant dans l'UV.

Pour étudier les propriétés électroniques des matériaux, des signaux TRMC ont été enregistrés. D'abord, pour chacun des échantillons, un signal a été enregistré en excitant à 355 nm, pour en analyser les intensités et les déclin. Pour certains échantillons, l'analyse a été approfondie en analysant l'influence de l'énergie ou de la longueur d'onde d'excitation.

La caractérisation structurale et les tests photocatalytiques ne faisant pas l'objet de ce travail, les détails des résultats et des analyses de cette partie ne seront pas présentés ici. Dans la suite seront présentés les résultats et les analyses obtenus sur les signaux TRMC des échantillons, éventuellement appuyé sur certains résultats de photocatalyse ou de caractérisations diverses.

2. Série d'échantillons étudiés

La grande variété des synthèses employées a permis d'obtenir un grand nombre d'échantillons de phases et de structures différentes. On distinguera plusieurs séries d'échantillons, en lien avec leur phase cristalline.

Une des originalités de ce travail est que, en plus des TiO_2 rutilés et anatases, une série de TiO_2 de phase brookite a pu être produite. Cette phase demeure très peu étudiée en photocatalyse et en TRMC. Un autre échantillon d'anatase synthétisé par une méthode hydrothermale assistée par micro-ondes, $\text{A}_{\mu\omega}$ fera l'objet d'une attention particulière.

Au final, les échantillons de TiO_2 seront répartis en quatre séries : les anatases, les rutilés, les brookites et les composés mixtes. Un échantillon de TiO_2 de phase (b) a également été synthétisé. Cependant celui-ci est le seul de cette phase cristalline, et il ne donne qu'un très faible signal TRMC et possède une très faible activité photocatalytique, il ne sera pas étudié ici. L'étude est complétée par deux autres séries. L'une consistant à étudier l'effet du traitement, en l'occurrence des lavages des composés, pour quelques-uns des TiO_2 synthétisés et pour le P25 commercial. La deuxième série consiste à réaliser des mélanges des matériaux synthétisés, résultant en des composés mixtes anatase/rutile ou anatase/brookite. La présentation succincte de l'ensemble de ces échantillons est résumé **Table 6**. Ce tableau contient également des résultats de photocatalyse, avec la vitesse initial relative de dégradation de l'acide formique dans l'eau et sous lampe UV, v_{photo} , et les résultats de TRMC avec les principaux paramètres (I_{max}/E , E étant la densité d'énergie d'excitation à 355 nm), I_{40ns}/I_{max} et $I_{4\mu s}/I_{40ns}$.

Série	Échantillon	Synthèse/ description	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	V_{photo}		Paramètres TRMC		
				AF	PhOH	I_{max}/E (V.cm ² .J ⁻¹)	I_{40ns}/I_{max}	$I_{4\mu s}/I_{40ns}$
anatase	ac	sol-gel	63	0,25	0,05	43	0,83	0,30
	ab	sol-gel	120	0,56	0,23	20	0,40	0,11
	glu 1L	sol-gel	212	0,33	0,07	19	0,46	0,25
	A _{μω}	hydrothermale assistée par micro-onde	98	0,93	0,77	50	0,91	0,49
rutile	R1	hydrolyse	11	0,13		7,5	-	-
	R2	hydrolyse	180	0,57	0,23	< 2	-	-
	R3	thermohydrolyse	46	0,39	0,27	< 2	-	-
	R4	thermohydrolyse	28	0,16		< 3	-	-
brookite	b1	hydrothermale	28	0,57	0,30	22	0,60	0,1
	b2	hydrothermale	10	0,31	0,11	21	0,67	0,09
	b3	thermohydrolyse	150	0,72	0,11	4	0,27	0,07
	b4	hydrolyse	185	0,72	0,34	2	0,50	-
	b5	sol-gel	45	0,28	0,09	16	0,46	0,20
composites	TAHL80/20	hydrothermale	160	0,25	-	8	0,73	0,49
	TAHL90/10	hydrothermale	168	0,25	-	11	0,72	0,44
traitements	P25	-	50	1	1,00	26	0,67	0,30
	P25 8L	8 lavages	48	0,74	0,64	39	0,83	0,34
	glu 3L	3 lavages	215	0,50	0,55	10	0,41	0,17
	glu 8L	8 lavages	188	0,57	0,50	8	0,39	0,05
	glu H ₂ O	lavage à l'eau ultra pure	217	0,38	-	17	0,50	0,14
	A _{μω} H ₂ O	lavage à l'eau ultra pure	92	1,07	-	57	0,67	0,06
	A _{μω} HClO ₄	série de 8 lavages	89	1,15	-	71	0,83	0,30
	b1 H ₂ O	lavage à l'eau ultra pure	25	0,49	-	30	0,53	0,09
	b1 HClO ₄	série de 8 lavages	25	0,82	-	43	0,55	0,16
	b4 H ₂ O	lavage à l'eau ultra pure	200	0,70	-	3	0,60	-
	b4 HClO ₄	série de 8 lavages	173	0,81	-	4	0,67	0,52
	(C)3LR2	mélange glu 3L/R2 70/30	-	0,41		<3	-	-
mélanges (M) = mélange mécanique (C) = matériau composite	(M)3LR2	mélange glu 3L/R2 70/30	-	0,41	0,36	4	0,60	0,16
	(M)8Lb4	mélange glu 8L/b4 80/20	-	0,57	0,27	11	0,55	0,07
	(M)μωR2	mélange A _{μω} /R2 80/20	-	1,15	1,05	67	0,93	0,32
	(C)μωR3	mélange A _{μω} /R3 82/18	-	0,49		10	0,58	0,17

Table 6 Tableau récapitulatif des TiO₂ de synthèse étudiés dans le cadre du projet PhotoNorm. V_{photo} représente les vitesses initiales de photo-dégradation de l'acide formique (AF) et du phénol (PhOH) par le composé divisé par celle du P25. Les paramètres TRMC sont obtenus en excitant à 355 nm.

3. Série d'anatases

La **Fig. 78** présente les signaux TRMC des échantillons d'anatase purs enregistrés en excitant à 355 nm, en plaçant les échantillons sur le support en verre. Bien que de mêmes phases cristallines, les signaux sont très différents, de par leur intensité et leur déclin. Les signaux des anatases ab et glu 1L sont relativement peu intenses et décroissent assez rapidement. Le signal de ac est relativement intense et a une durée de vie un peu plus longue que les deux premiers. Le signal de l'anatase $A_{\mu\omega}$ est le plus intense et a une très longue durée de vie (de plusieurs dizaines de μs) comparée à celle des autres anatases. En particulier aux temps courts, on n'observe qu'une très faible diminution du signal après 40 ns.

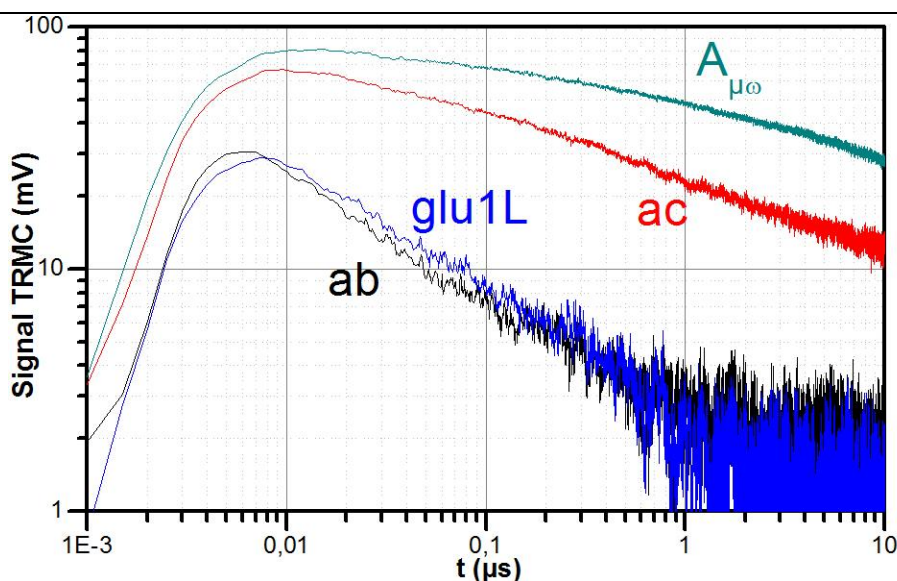


Fig. 78 Signaux TRMC de la série de TiO_2 anatase obtenus en excitant à 355 nm.

Bien qu'ac ait un signal TRMC à plus grande durée de vie, il est moins efficace en photocatalyse que l'anatase ab, cela peut-être en raison de sa plus faible surface spécifique. Les deux composés diffèrent dans leur voie de synthèse principalement par l'agent utilisé comme précurseur morphologique (l'acide oléique pour ac et l'éthylènediamine pour ab). Il en résulte des matériaux ayant une microstructure très différente : ac est constitué de particules monocristallines cubiques et ab de nanoparticules polycristallines en forme de bâtonnets **Fig. 79**. Il se peut que la microstructure joue un rôle sur les propriétés du matériau et sur son activité photocatalytique. Mais il se peut aussi que l'agent de contrôle morphologique joue un rôle important si celui-ci reste présent en surface après la synthèse et les lavages. L'acide oléique, formé de longues chaînes carbonées pourrait par exemple gêner l'approche des constituants et empêcherait leur interaction avec les porteurs de charge libres générés par irradiation. Les différences observées en TRMC et en photocatalyse seraient alors principalement dues à des effets de surface. L'anatase $A_{\mu\omega}$ est synthétisé sans agent de contrôle morphologique. Elle possède une surface spécifique modérément grande et son signal TRMC est le plus intense et a la plus grande durée de vie de la série étudiée. Dans le même temps, il est également beaucoup plus efficace que les autres en photocatalyse, sa vitesse de dégradation de l'acide formique étant proche de

celle du P25. Il se peut alors que l'anatase $A_{\mu\omega}$, de par sa méthode de synthèse soit le matériau ayant la plus grande cristallinité et possédant le moins d'impureté en sa surface. Cela lui conférerait des bonnes propriétés électroniques qui, combinées à sa surface spécifique assez élevée, en fait un matériau très compétitif pour la photocatalyse.

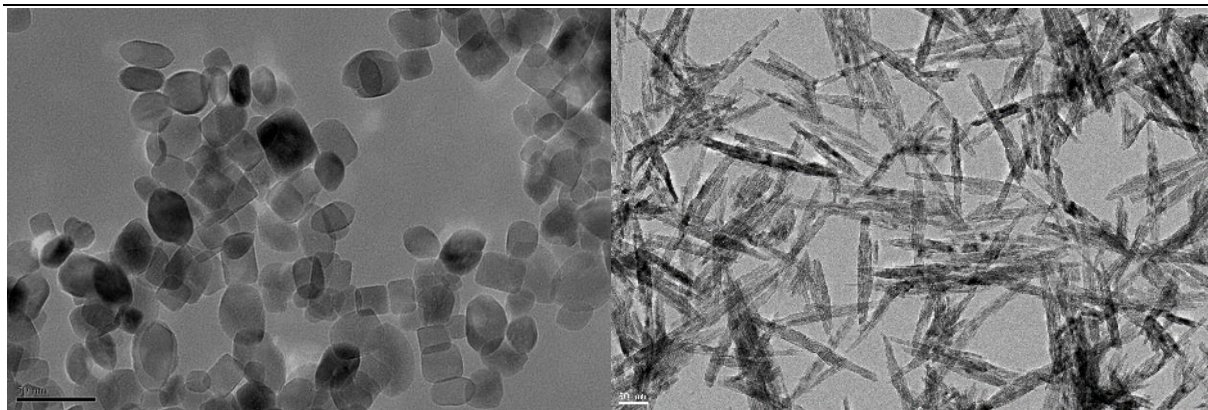


Fig. 79 Clichés de MET des anatases ac (à gauche) et ab (à droite). Les traits d'échelle en bas à gauche des images représentent respectivement 50 nm à gauche et 5 nm à droite.

Pour compléter cette étude, les signaux TRMC ont été enregistrés pour plusieurs longueurs d'onde. Les « spectres d'action » de TRMC obtenus pour les anatase glu1L et ab sont présentés **Fig. 80**. Le spectre de glu1L présente un maximum situé autour d'une bande très resserrée : il semble que la création de charges libres ne soit réellement efficace que pour une faible plage de longueur d'onde située autour de 370 nm. Le spectre de ab présente des intensités relativement élevées sur une large plage de longueur d'onde du spectre UV, ceci implique que la génération et la séparation des porteurs de charge est efficace sur une plus large plage de longueurs d'onde. Globalement le spectre d'action de TRMC de ab se rapproche de l'allure d'un spectre obtenu par DRS.

L'anatase ab possède une meilleure activité photocatalytique que glu1L, bien que leurs signaux TRMC en excitant à 355 nm soit similaires et la surface spécifique de ab soit inférieure à celle de glu1L. La plus large gamme d'efficacité du spectre d'action de TRMC peut alors expliquer la meilleure efficacité de ab en photocatalyse : pour ce composé, plus de photons sur une large plage de longueurs d'onde seraient efficaces pour la génération de porteurs de charge libres, donc pour la photocatalyse.

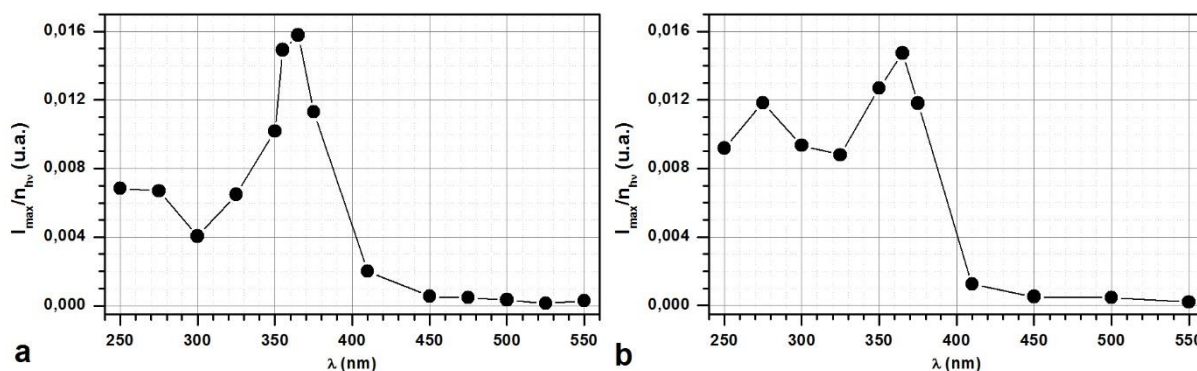


Fig. 80 « Spectres d'action » obtenus en TRMC pour les anatases (a) glu1L et (b) ab.

On peut noter aussi que les spectres d'actions présentent une intensité presque nulle en lumière visible. Dans la série des anatases, seul $A_{\mu\omega}$ présente des signaux TRMC en lumière visible. L'étude en excitant en lumière visible de $A_{\mu\omega}$ sera présentée en partie 7. On peut noter que la présence d'un signal TRMC en lumière visible pour $A_{\mu\omega}$ est peut-être en lien avec la présence de défauts et d'impuretés de surface, mais celles-ci ne semblent pas perturber la durée de vie des signaux TRMC, donc la durée de vie des électrons libres dans le matériau. Dans un autre sens, la présence d'un signal TRMC en lumière visible est peut-être en lien avec la bonne activité photocatalytique de ce matériau.

4. Série de rutilles

La **Fig. 81** présente les signaux TRMC obtenus sur les TiO_2 de phases rutile. Tous présentent un signal très faible, inférieur à 10 mV et, sauf pour R1, qui peut se confondre avec le bruit du signal. Le faible signal observé sur R1 montre un déclin très rapide, de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes, comparable à celui du rutile commercial étudié précédemment. Cependant, les résultats diffèrent grandement de celui du rutile commercial, pour lequel les signaux TRMC observés étaient particulièrement intenses. Cela montre qu'il n'existe pas de signaux TRMC caractéristiques d'une phase cristalline. Les échantillons de rutile synthétique contiennent peut-être un fort taux de défauts ou d'impuretés, notamment en surface, ce qui expliquerait la faiblesse des signaux TRMC observés.

Il faut noter que certains rutilles, notamment R2, présentent une certaine efficacité dans la dégradation de l'acide formique, ce qui montre qu'un lien entre propriétés optoélectroniques et photocatalyse n'est pas toujours immédiat. Il se peut aussi qu'une partie des charges soient rapidement piégées en surface et donc non visibles en TRMC, mais qu'elles restent disponibles pour la photocatalyse.

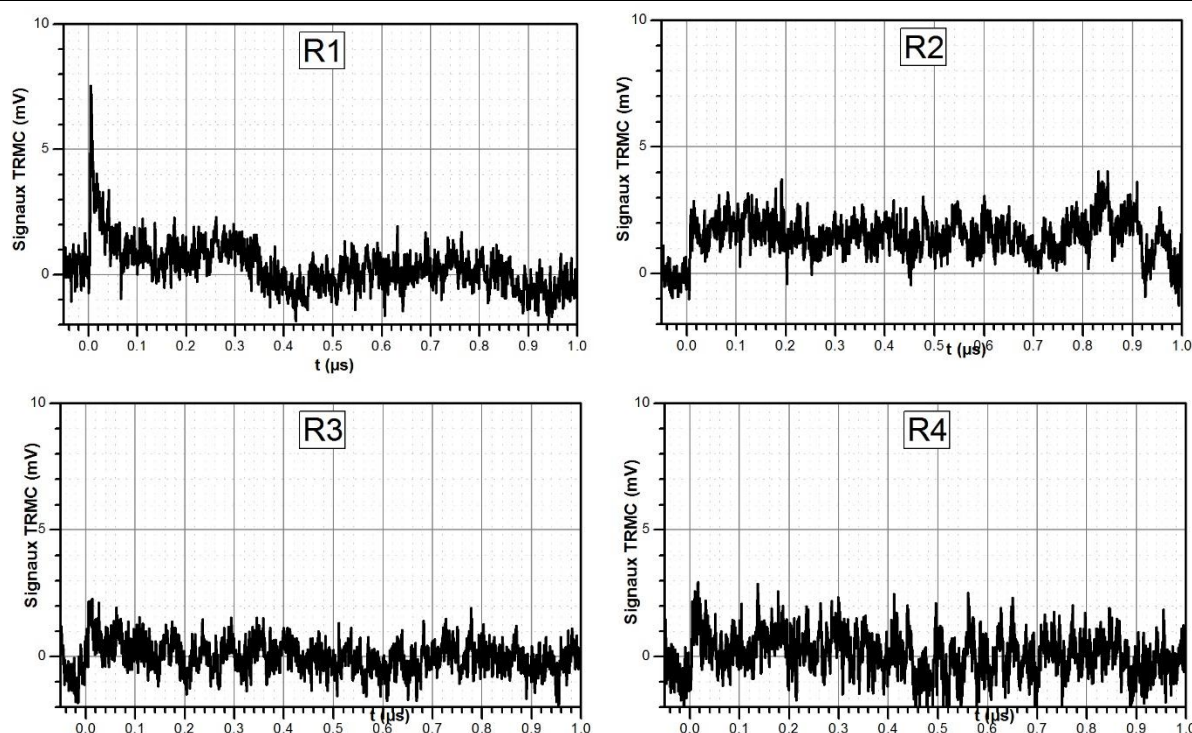


Fig. 81 Signaux TRMC de la série de TiO_2 rutilés obtenus en excitant à 355 nm.

5. Série de brookites

Là encore, la série de brookite donne des résultats hétérogènes en TRMC, comme le montre la **Fig. 82**. Trois d'entre eux, b1, b2 et b5 donnent des signaux intenses et à relativement longue durée de vie. Les deux autres, b3 et b4 ne donnent qu'un très faible signal. On peut noter que les cinq composés présentent tous des déclin similaires, probablement typiques de la phase brookite. Entre chacun de ces composés, les conditions de synthèse sont assez différentes (agent de contrôle morphologique, temps et température de traitement, précurseur, *etc.*) résultant là encore en des matériaux ayant des microstructures très différentes. Il paraît de ce fait très difficile de faire un lien direct entre la microstructure et les propriétés optoélectroniques des matériaux. De plus, on peut noter que parmi ces matériaux, trois sont assez efficaces en photocatalyse pour la dégradation de l'acide formique : b1, b3 et b4, b1 et b4 en particuliers se sont également montrés assez efficace pour la dégradation du phénol. Ces résultats semblent assez contradictoires, puisque b3 et b4 ne donnent pratiquement pas de signaux en TRMC, au contraire de b1 qui donne le signal le plus intense de la série. On peut noter toutefois que b3 et surtout b4 sont les brookites possédant les plus grandes surfaces spécifiques de la série, alors que b1 en possède une très faible. Il se peut alors que dans le cas de b3 et b4, la grande surface spécifique soit favorable à la photocatalyse, mais reste limitée à cause de leurs propriétés électroniques, et que ce soit l'inverse pour b1 : les bonnes propriétés électroniques assurent une bonne activité en photocatalyse, mais limitée par la faible surface spécifique du composé.

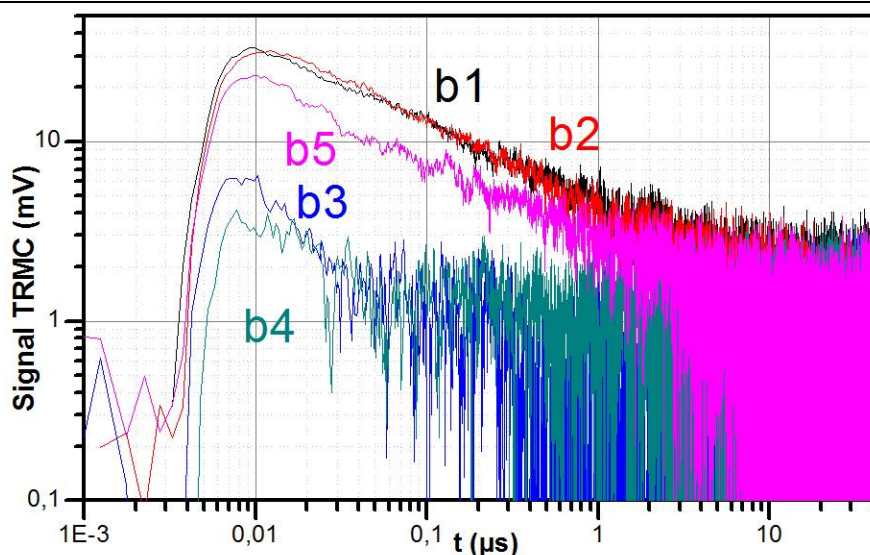


Fig. 82 Signaux TRMC de la série de TiO₂ anatases obtenus en excitant à 355 nm.

Cette étude demeure cependant assez originale, puisque la brookite n'a été que très peu étudiée en photocatalyse et surtout en TRMC. Elle montre que, d'une part, les échantillons de brookite peuvent être actifs en photocatalyse et, d'autre part, on peut identifier les signaux caractéristiques de TRMC de la brookite, les trois composés « actifs » en TRMC donnant des signaux similaires. Ce signal semble avoir un déclin proche de celui de l'anatase, assez lent aux temps courts, comparable à celui d'un anatase, mais assez rapide aux temps longs, comme le montre la comparaison des signaux entre ab et b1 **Fig. 83**.

On peut noter aussi que l'excitation sur plusieurs longueurs d'onde des brookites possédant un signal intense donne des « spectres d'action » de TRMC présentant des bandes fines d'intensité, suggérant une efficacité de génération des porteurs de charge sur une faible plage de longueurs d'onde, et qu'aucun signal TRMC notable n'a été observé en lumière visible.

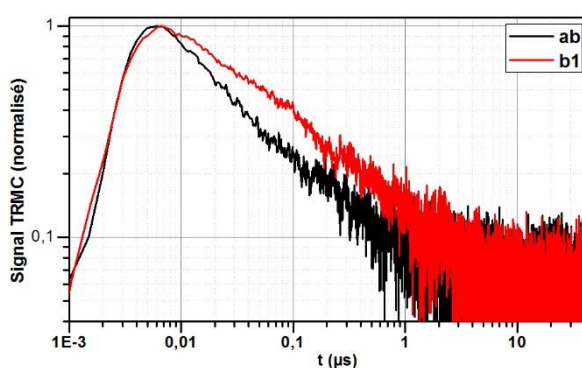


Fig. 83 Signaux TRMC normalisés et en double échelle logarithmique des TiO₂ ab (en noir) et b1 (en rouge), obtenus en excitant à 355 nm.

6. Série de composites

La **Fig. 84** montre les signaux TRMC des matériaux composites constitués d'un mélange anatase/rutile. Ceux-ci sont de nouveaux très faibles, mais présentent une

relativement grande durée de vie, comparable à celle d'un anatase. La faiblesse des signaux peut s'expliquer par une mauvaise jonction rutile/anatase [65]. Sachant que ces deux matériaux sont également peu efficaces en photocatalyse, il se peut que les propriétés électroniques de ceux-ci soient en cause. Cependant, la faiblesse des signaux et le faible nombre de composés de cette série ne permettent pas d'étude plus approfondie en TRMC.

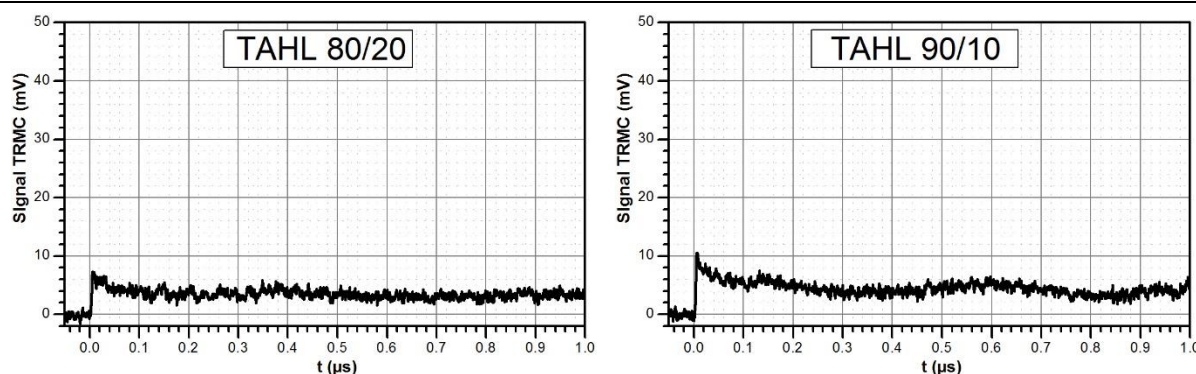


Fig. 84 Signaux TRMC de la série de TiO₂ composites obtenus en excitant à 355 nm.

7. Influence des traitements sur les signaux TRMC

Certains composés ont subi divers traitements, ici différentes séries de lavage. L'anatase glu 1L a simplement subi un lavage à l'eau ultra pure, glu 3L a subi trois séries de lavage, dont un à l'acide nitrique. glu 8L a subi une série de 8 lavages, sont des lavages à la soude, à l'éthanol et à l'acide nitrique et glu H₂O a subi un lavage intense à l'eau ultra pure. La même série de lavages que glu 8L a été réalisée sur le P25. Pour les autres échantillons, b1, b4 et A_{μω}, la dénomination « H₂O » signifie que les matériaux ont subi un lavage intense à l'eau ultra pure, jusqu'à l'obtention d'une conductivité très faible (inférieure à une dizaine de μS.cm⁻¹). La dénomination « HClO₄ » signifie que les matériaux ont subi une série de 8 lavages dont l'avant dernier à l'acide perchlorique HClO₄. L'influence des lavages sur les signaux TRMC enregistrés à 355 nm est présentée Fig. 85. Pour comparaison et discussion, des histogrammes représentant la vitesse relative de dégradation de l'acide formique ont été ajoutés aux courbes de TRMC.

Peu d'influence sur les signaux est observée sur b4, pour lequel tous les signaux restent très faibles. L'effet des lavages pour les autres composés est très variable suivant les composés. Le lavage à l'eau ultra pure de glu 1L a pour effet de diminuer légèrement le signal TRMC, sans modifier notablement son déclin. En revanche les signaux de glu 3L et glu 8L sont nettement moins intenses que le signal de glu 8L et déclinent plus rapidement. Dans le même temps, l'efficacité en photocatalyse semble améliorée par les lavages subis pour 8L et 3L et sans influence notable pour le lavage à l'eau ultra pure. À l'inverse, le lavage du P25 a un effet positif sur l'intensité et la durée de vie des signaux TRMC, mais un effet négatif sur l'efficacité en photocatalyse. Après lavages à l'eau ultra pure ou à l'acide perchlorique, le signal TRMC de b1 semble plus intense, mais son déclin un peu plus rapide. L'efficacité photocatalytique de b1 ne semble pas affectée après le lavage à l'eau mais semble nettement améliorée après le lavage à HClO₄. Le déclin du signal de A_{μω}

est aussi accru après lavage avec HClO_4 et encore plus après lavage à l'eau ultra pure. En revanche il est un peu plus efficace pour la photocatalyse, dépassant même le P25. On observe aussi une amélioration pour la dégradation du phénol pour $\text{A}_{\mu\omega}$ traité par HClO_4 . On peut noter aussi que le lavage à HClO_4 améliore l'efficacité de b4 en photocatalyse, et le lavage à l'eau ultra pure est sans effet.

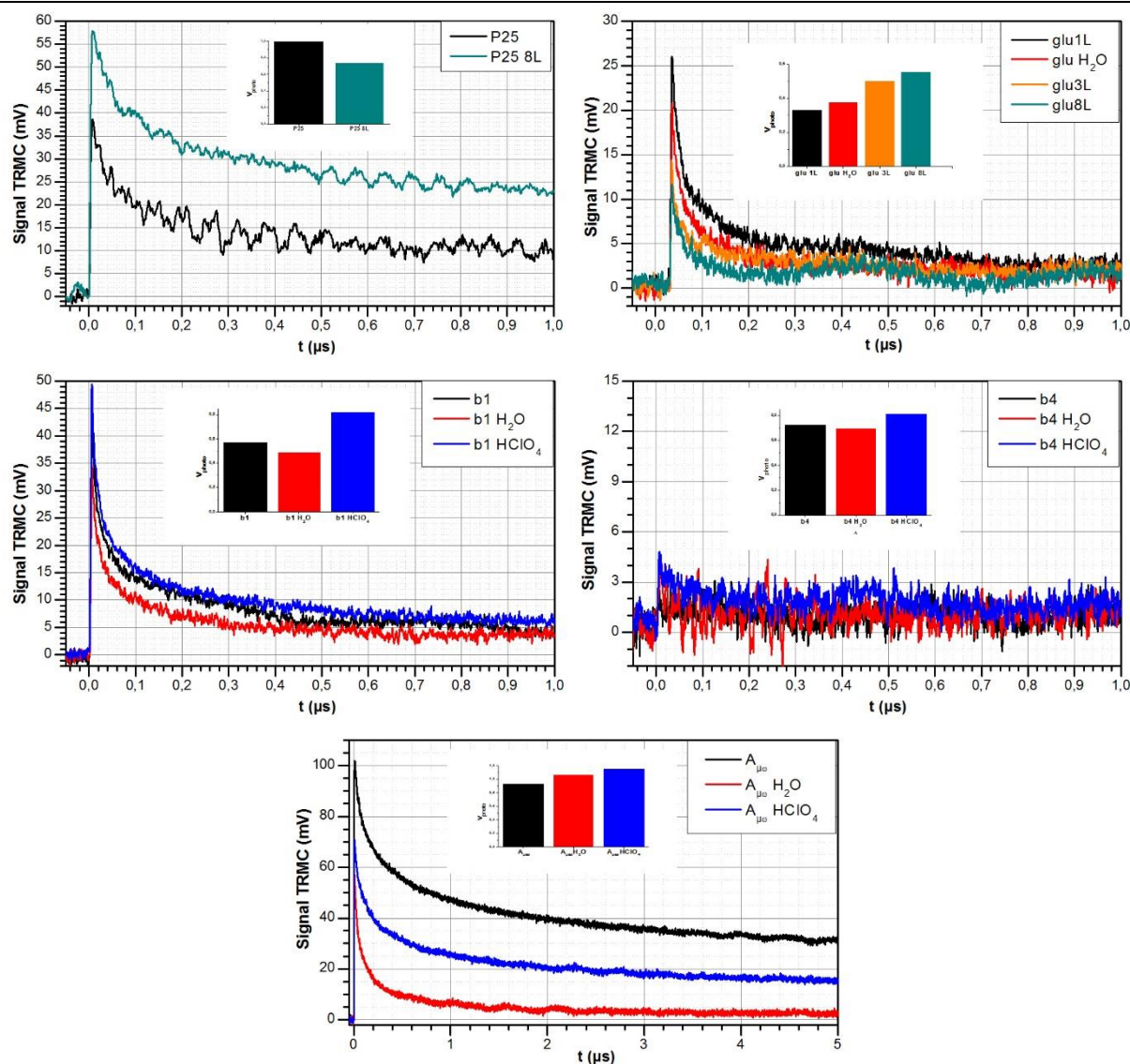


Fig. 85 Signaux TRMC des TiO_2 glu, b1, b4 et $\text{A}_{\mu\omega}$ après divers traitement de surface. L'excitation se fait à 355 nm. Les histogrammes en encart représentent la vitesse relative de dégradation de l'acide formique pour chacun des composés.

Cette étude montre que le lavage, donc en général le traitement chimique de la surface influence assez notablement les propriétés optoélectroniques des particules, et leur efficacité photocatalytique. S'il paraît évident que l'état de surface va influencer les propriétés photocatalytiques, il n'en est pas de même pour les propriétés électroniques, puisque l'on pourrait envisager que la majeure partie des phénomènes associés à la dynamique des porteurs de charge se passe en volume des particules. Cette étude montre clairement qu'une partie non négligeable a lieu en surface du matériau. L'effet exact des lavages est difficile à déterminer, d'autant qu'il ne va pas toujours dans le même sens

suivant les matériaux. Une seule tendance semble clairement se dessiner : l'effet du lavage à HClO_4 semble toujours être néfaste pour la durée de vie des signaux TRMC, mais toujours positif pour l'efficacité en photocatalyse. Dans le cas de HClO_4 , le lavage peut avoir plusieurs effets. La première serait que le lavage entraîne l'élimination d'impuretés organiques qui favoriseraient l'approche des polluants en photocatalyse et en améliorerait l'efficacité. La seconde serait que le lavage limite l'agglomération des nanoparticules, notamment en suspension. Cette dernière hypothèse pourrait expliquer l'augmentation du déclin des signaux en TRMC : la non agglomération des particules peut avoir pour effet de limiter les sauts d'électrons inter-particules, et les confinerait au sein des particules, ce qui limiterait leur durée de vie et favoriserait le piégeage en surface, ce qui expliquerait une meilleure efficacité en photocatalyse. On peut noter aussi que le lavage à HClO_4 a peu d'influence sur le pH des suspensions de chacun des TiO_2 étudiés.

Pour compléter la comparaison entre $A_{\mu\omega}$ et $A_{\mu\omega} \text{HClO}_4$ a été réalisée en faisant varier l'énergie et la longueur d'onde d'excitation. Les spectres d'« action » ($I_{\max}/n_{hv} = f(\lambda)$, **Fig. 86a**) de TRMC de $A_{\mu\omega}$ et $A_{\mu\omega} \text{HClO}_4$ sont très similaires : l'intensité I_{\max}/n_{hv} présente une fine bande d'absorption centrée autour de 370 nm. Le spectre de $A_{\mu\omega}$ semble un peu moins intense dans l'UV lointain que $A_{\mu\omega} \text{HClO}_4$, mais parfaitement identique dans le visible. Les spectres de « déclin » (rapports I_{40ns}/I_{\max} et $I_{4\mu s}/I_{40ns}$ en fonction de la longueur d'onde d'excitation, **Fig. 86b**) confirment qu'à toute longueur d'onde, le signal de $A_{\mu\omega} \text{HClO}_4$ décline plus vite que le signal de $A_{\mu\omega}$. On distingue, comme pour le PC50 et le rutile, deux comportements des déclins : l'un en excitant sous lumière visible, et l'autre sous lumière UV, une transition s'opérant entre 400 et 430 nm environ. Dans le visible, le rapport de déclin est à peu près constant quelle que soit la longueur d'onde. Dans l'UV, le rapport I_{40ns}/I_{\max} pour $A_{\mu\omega}$ a tendance à être constant de 250 à 370 nm, puis à être décroissant jusque dans le visible. Le rapport $I_{4\mu s}/I_{40ns}$ est continuellement décroissant dans l'UV. Le comportement est un peu différent pour $A_{\mu\omega} \text{HClO}_4$: les deux rapports de déclin sont croissants avec la longueur d'onde dans l'UV.

L'influence de l'énergie d'excitation à 355 nm est présentée **Fig. 86c**. Ici I_{\max} est directement représentée en fonction de l'énergie d'excitation, E qui est à λ fixée directement proportionnelle à la densité de photons incidents et absorbés. Pour les deux composés, un comportement sous-linéaire est observé. Des ajustement allométriques donnent respectivement les équations $I_{\max} = 299.E^{0,38}$ et $I_{\max} = 338.E^{0,47}$ respectivement pour $A_{\mu\omega}$ et $A_{\mu\omega} \text{HClO}_4$, avec des coefficients de corrélation R^2 égaux à 0,9606 et 0,9940. Il semble donc que $A_{\mu\omega} \text{HClO}_4$ ait une meilleure « réponse » vis-à-vis de l'excitation à 355 nm, c'est-à-dire qu'il semble produire un meilleur rendement de génération de porteurs de charge libres, comme en témoigne la valeur de I_{\max} qui semble plus élevée pour $A_{\mu\omega} \text{HClO}_4$ à haute énergie d'excitation en particulier. Pour $A_{\mu\omega} \text{HClO}_4$, I_{\max} croît à peu près avec la racine de l'énergie, ce qui a été globalement observé pour le P25, le PC50 et le rutile étudié. Comme l'excitation dans le visible donne des signaux TRMC intenses, il est possible d'étudier l'évolution de I_{\max} en fonction de E à 500 nm. À cette longueur d'onde, les deux composés donnent des courbes à peu près identiques, avec un comportement quasi-linéaire avec l'énergie d'excitation, conformément aux observations précédentes faites sur le PC50 et le rutile. L'obtention d'un comportement de I_{\max} identique à 500 nm pour les deux composés semble signifier que les lavages effectués pour obtenir $A_{\mu\omega} \text{HClO}_4$

ont peu d'influence sur la densité de niveaux peu profonds, depuis lesquels l'excitation doit être faite à 500 nm. Enfin on peut noter que l'allure du déclin n'est pas affectée par l'énergie d'excitation, quelle que soit la longueur d'onde d'excitation, pour les deux échantillons. Les rapports I_{40ns}/I_{max} et $I_{4\mu s}/I_{max}$ restant constants avec l'énergie d'excitation.

Les spectres d'action de TRMC et l'influence de l'énergie d'excitation sur I_{max} à 355 nm semblent montrer que $A_{\mu\omega}$ $HClO_4$ présente un meilleur rendement de séparation des paires électrons-trous que $A_{\mu\omega}$: un plus grand nombre de photons incidents serait convertit en paires électron-trou ayant une assez grande durée de vie pour participer au processus photocatalytique. Cela peut expliquer, à partir de la dynamique des porteurs de charge, l'amélioration constatée en photocatalyse pour cet échantillon après lavages.

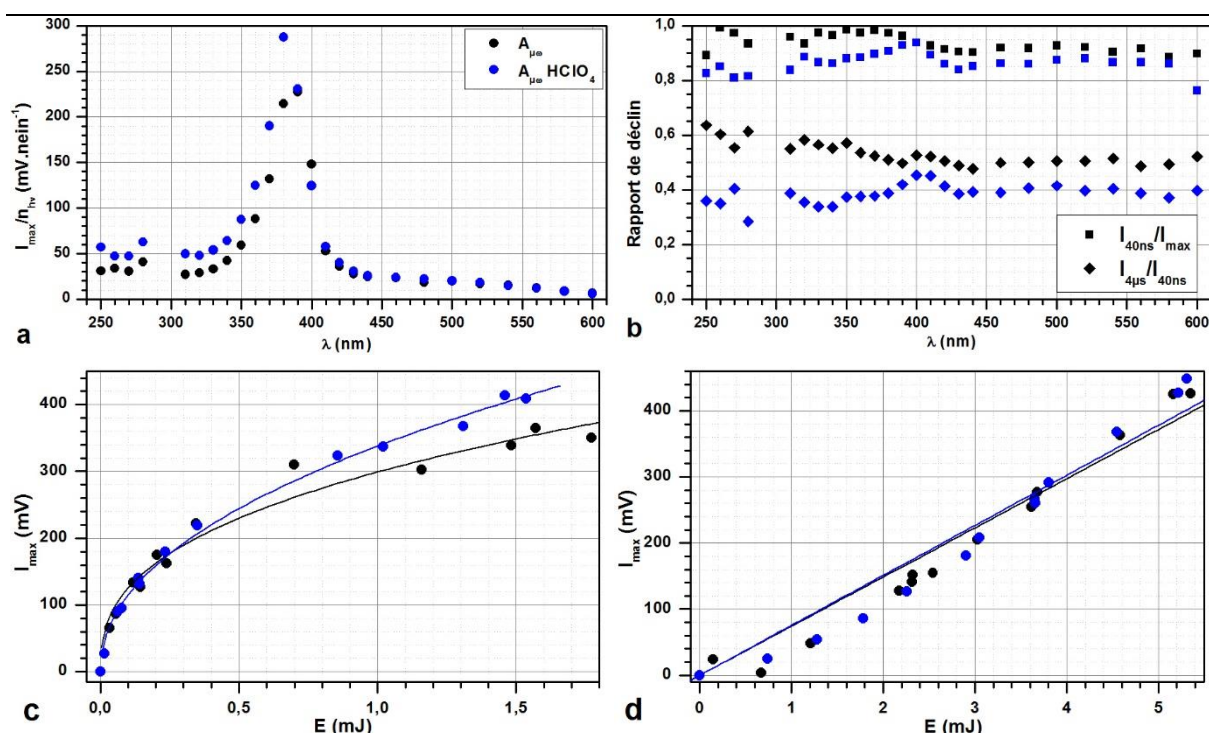


Fig. 86 Comparaison par TRMC de $A_{\mu\omega}$ (en noir) et $A_{\mu\omega} HClO_4$ (en bleu) : **(a)** spectre d'action $I_{max}/E = f(\lambda)$, spectres de déclin, **(b)** spectres de déclin I_{40ns}/I_{max} (carrés) et $I_{4\mu s}/I_{40ns}$ en fonction de λ , courbes $I_{max} = f(E)$ obtenus **(c)** à 355 nm et **(d)** à 500 nm. Les courbes en traits pleins sur les figures (c) et (d) représentent les résultats d'ajustement des courbes expérimentales.

D'une manière générale, le lavage peut soit éliminer des impuretés ou des défauts, soit en ajouter qui peuvent se comporter comme des pièges réversibles (tels des pièges peu profonds) et être compatibles avec la photocatalyse ou comme des pièges irréversibles de charges (comme les pièges profonds), ce qui serait nuisible à la photocatalyse. Une étude de mesures de spectroscopie photoacoustique qui permet de déterminer la densité et la position des pièges est en cours [117]. Cette étude semble révéler une disparition des pièges profonds qui va dans le sens d'une augmentation de la durée de vie du signal et une diminution de la densité des niveaux peu profonds pour P25 8L qui va dans le sens d'une diminution de l'activité photocatalytique. Ce résultat semble confirmer les interprétations des résultats de TRMC.

8. Signaux TRMC des mélanges

Les signaux TRMC des mélanges de TiO_2 sont présentés **Fig. 87**. Les mélanges de constituants sont obtenus de deux manières différentes. Les mélanges (M) consistent en des mélanges mécaniques : les poudres sont mélangées et broyées dans les bonnes proportions. Les mélanges (C) sont des composites : des particules de rutile (R2 ou R3) ont été mises dans les solutions de synthèse des anatases.

L'obtention d'un mélange anatase/rutile à partir de glu 3L et de R2 par la méthode (M) semble avoir peu d'influence sur les signaux TRMC, alors que la méthode (C) semble réduire son intensité. Dans les deux cas, le mélange semble réduire de la même manière l'efficacité en photocatalyse. L'obtention d'un mélange anatase/brookite à partir de glu 8L et de b4 a un effet positif sur la durée de vie et l'intensité du signal par rapport à glu 8L, mais le composé a la même efficacité que glu 8L seul en photocatalyse. Dans le cas de $A_{\mu\omega}$, le mélange par la méthode (M) avec R2 semble accélérer légèrement le déclin du signal TRMC, mais améliorer légèrement son efficacité en photocatalyse. Le mélange par la méthode (C) avec R3 a pour effet l'effondrement du signal TRMC et de l'efficacité en photocatalyse de $A_{\mu\omega}$.

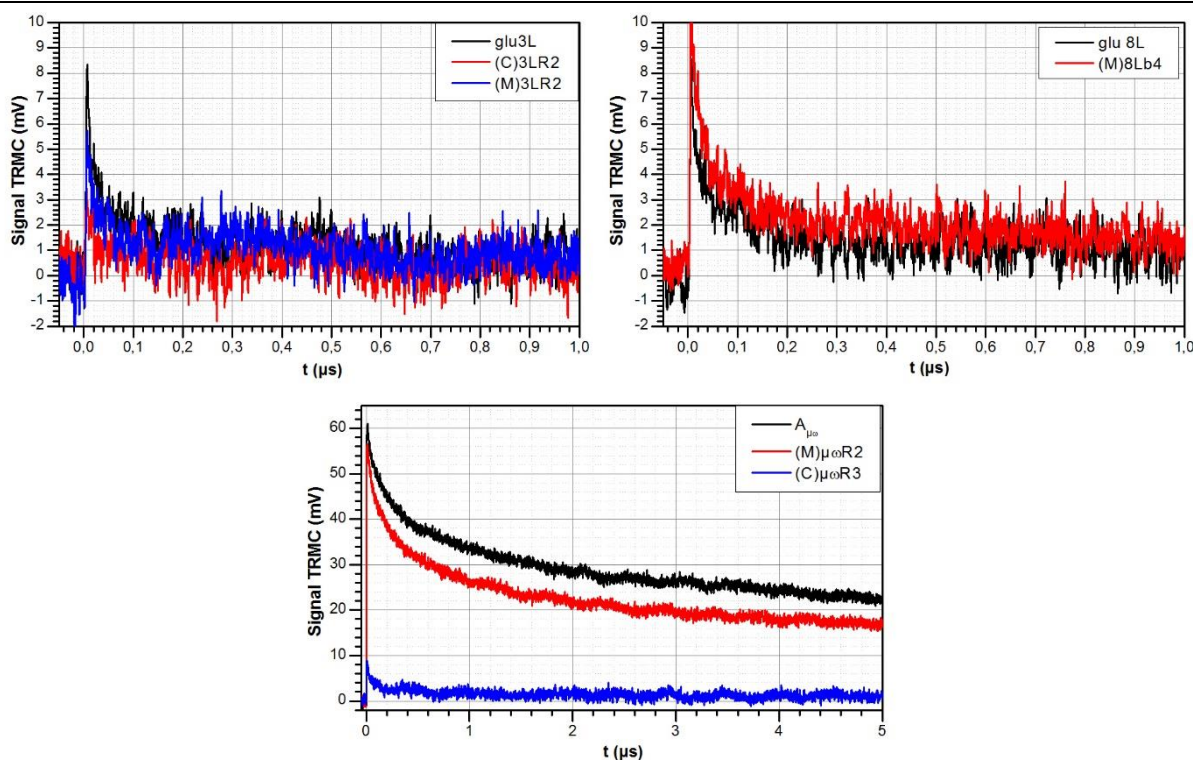


Fig. 87 Signaux TRMC des mélanges de TiO_2 enregistrés à 355 nm.

La combinaison des signaux TRMC des matériaux pondérés par leur masse dans le mélange ne donne pas des signaux identiques à ceux des mélanges (**Fig. 88**), excepté dans le cas du mélange (M)8Lb4 pour lequel la combinaison des signaux séparés est quasi-superposable au signal du mélange. Cela signifie que dans la plupart des cas, les signaux TRMC observés des mélanges ne sont pas la contribution séparée de chacun de ses constituants. Cela peut signifier soit que la méthode de préparation des mélanges influe

sur l'état de surface des matériaux de la même façon que le lavage (l'étape de broyage notamment) et donc aussi sur la photocatalyse, soit la mise en contact des deux composés entraîne des interactions, qui peuvent être selon les cas soit favorables à la photocatalyse, soit défavorable. La position des bandes d'énergie doit avoir une importance pour assurer le contact correct et la bonne séparation des charges entre les deux composés. L'énergie du gap de $A_{\mu\omega}$ a été évaluée à 3,21 eV à partir de son spectre DRS, celle de R2 à 3,06 eV et celle de R3 à 2,95 eV. Il se peut alors que le grand écart d'énergie du gap entre $A_{\mu\omega}$ et R3 soit synonyme d'une position des bandes défavorable à une bonne séparation de charges. Le gap optique de glu 3L a été trouvé égal à 3,10 eV, proche de celui de R2, ainsi il se peut que la position des bandes anatase rutile ne soit à nouveau pas favorable à la séparation de charges entre le rutile et l'anatase. Dans le cas où le contact n'est pas favorable, le rutile minoritaire pourrait agir comme une simple impureté et donc un centre de recombinaison. Dans le cas où le contact est favorable, le contact des deux semi-conducteurs peut avoir un comportement identique à une jonction *pn* favorisant la séparation de charges à l'interface [118].

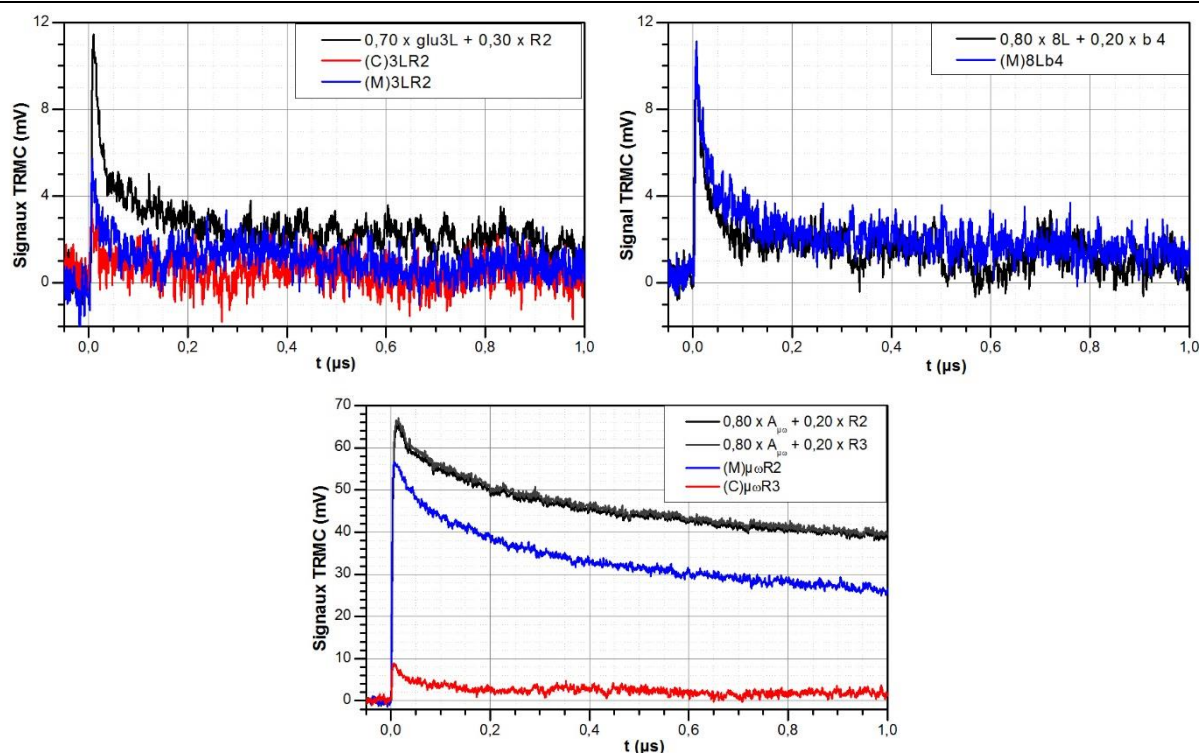


Fig. 88 Combinaison linéaire des signaux TRMC des TiO_2 pondérés par leur fraction massique dans les mélanges comparés aux signaux TRMC eux-mêmes.

Utilisation de photocatalyseurs commerciaux pour la réduction des nitrates

Dans ce travail des photocatalyseurs commerciaux purs et modifiés par divers métaux, ainsi qu'un TiO_2 de synthèse ont été testés et comparés en photocatalyse sur la réaction de réduction des nitrates en ions ammonium. L'ensemble de ces échantillons a ensuite été analysé par des mesures de TRMC, sur les TiO_2 avant toutes expériences de photocatalyse (échantillon bruts) et après expérience de photocatalyse.

1. Matériel et méthode

1.1. Echantillons étudiés

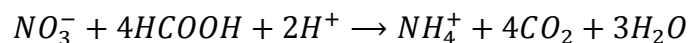
Les échantillons étudiés sont les TiO_2 commerciaux P25, PC10, PC50 et PC500, ainsi que l'échantillon synthétisé en laboratoire NI450, constitué d'anatase pure et obtenu par une méthode sol-gel [68]. Les échantillons commerciaux ont d'abord été étudiés purs, puis modifiés par des nanoparticules métalliques. Le P25 a été étudié dans sa version modifiée par de l'argent à 0,5 et 2% en masse, notés Ag-P25-0,5 et Ag-P25-2a et b (2 échantillons) [91] et après modification par des nanoparticules bimétalliques Au-Cu, notes AuCu-P25-DPU (contient 0,5%-0,5% en masse d'Au-Cu) et DPF [94]. Les PC 10 et PC500 ont, eux, été modifiés par du palladium à 1% en masse, notés Pd-PC10 et Pd-PC500 [33]. La **Table 7** présente l'ensemble des échantillons étudiés, et regroupe les résultats de photocatalyse (k_{app} , constante cinétique de premier ordre apparent pour la disparition des ions nitrates) et de TRMC (I_{max} et I_{40ns}/I_{max} , avant et après expériences de photocatalyse).

Échantillon	Tailles des particules (nm)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	k_{app} (x10 ⁻³ min ⁻¹)	TRMC			
				I_{max} avant expérience (mV)	I_{max} après expérience (mV)	I_{40ns}/I_{max} avant expérience	I_{40ns}/I_{max} après expérience
P25 (Evonik)	25	50	68	89	94	0,54	0,55
Ag-P25 0,5%	-	49	54	68	54	0,57	0,54
Ag-P25 2% (a)	-	44	162	70	98	0,54	0,40
Ag-P25 2% (b)	-	44	240	95	68	0,50	0,52
AuCu-P25 DPU	-	-	92	45	64	0,32	0,46
AuCu-P25 DPF	-	-	58	50	81	0,41	0,36
PC10	66	10	-	70	5	0,96	1,78
Pd-PC10 1%	-	-	-	139	31	0,99	1,03
PC500	5-10	340	93	57	56	0,33	0,36
Pd-PC500 1%	-	-	9	57	70	0,90	0,73
NI450	26	79	110	127	316	0,53	0,48

Table 7 Caractéristiques des TiO₂ étudiés et résumé des résultats de photocatalyse et TRMC.

1.2. Photocatalyse

Les expériences de photocatalyse ont été réalisées dans un réacteur tubulaire en verre, équipé d'une lampe UV (*Toshiba blacklight*, 15 W, 351 nm). Pour réaliser les échantillons tests, 200 mL de solution contenant 2 mmol.L⁻¹ de nitrate de potassium et 10 mmol.L⁻¹ d'acide formique (agissant en tant que réducteur) ont été préparés. 200 mg de TiO₂ a été ajouté à la solution. La suspension a ensuite été passée sous ultrasons pendant deux minutes, puis le pH a été ajusté à 2 par une solution concentrée de soude. Dans la mesure du possible, les expériences ont été répétées au moins une fois pour chaque échantillon. La réaction étudiée est donc la réduction des nitrates NO₃⁻ en ammonium par l'acide formique HCOOH, dont le bilan peut s'écrire :



Pour effectuer les tests photocatalytiques, 180 mL de la suspension ont été versés dans le réacteur. Un bullage d'azote a été réalisé pendant 30 minutes avant le début de l'irradiation (pour éliminer l'oxygène dissous, oxydant parasite), puis poursuivi tout au long de l'expérience. Avant de commencer, 2 mL de la suspension ont été prélevés pour analyse (t = 0 minutes). 2 mL d'échantillons ont ensuite de nouveau été prélevés après 2, 5, 10, 15, 20, 30, 45 et 60 minutes d'irradiation de la suspension. Chaque échantillon prélevé a été centrifugé puis filtré pour récupérer la solution pour analyse. Après chaque

expérience, la suspension restante a été récupérée, puis le TiO_2 récupéré, séché et broyé pour être analysé en TRMC.

Pour mesurer la vitesse de la réaction photocatalytique, pour chaque échantillon prélevé les concentrations de la solution en acide formique, ions nitrates et ions ammoniums ont été suivies par HPLC, alors que la concentration en ion nitrite (intermédiaire de réaction) a été mesurée par spectroscopie UV-Vis, en suivant la méthode de Griess [119].

1.3. Mesures de TRMC

Les mesures de TRMC ont été réalisées d'abord sur les échantillons tels qu'ils ont été fournis, sans aucun traitement préalable, puis après les expériences de photocatalyse. Ce type étude a déjà été réalisé pour la réaction de réduction du chrome [49],[48], et a permis de mettre en évidence l'effet inhibiteur du chrome sur la dynamique des porteurs de charge, donc sur la photocatalyse. L'étude a été faite en plaçant les échantillons dans la cellule spécifique, ouverte, et en excitant les échantillons à 355 nm.

2. Résultats et discussions

2.1. Échantillons purs

Les évolutions des quantités d'acide formique (AF), nitrates, nitrites et ammonium en fonction du temps d'irradiation pour les quatre échantillons purs sont présentées **Fig. 89**. Excepté pour le PC10 pour lequel aucune évolution claire n'est observable, avec les trois autres échantillons une diminution des concentrations en acide formique (**Fig. 89a**) et en nitrate (**Fig. 89c**) sont observées. Dans le même temps, des ions ammonium apparaissent et augmentent de manière continue avec le temps (**Fig. 89d**), pour tous les photocatalyseurs. Une apparition de nitrite en très faible quantité est aussi détectée (**Fig. 89c**), en particulier dans le cas du P500, puis disparaît rapidement, à l'exception encore du PC10 pour lequel la quantité de nitrite varie peu avec le temps.

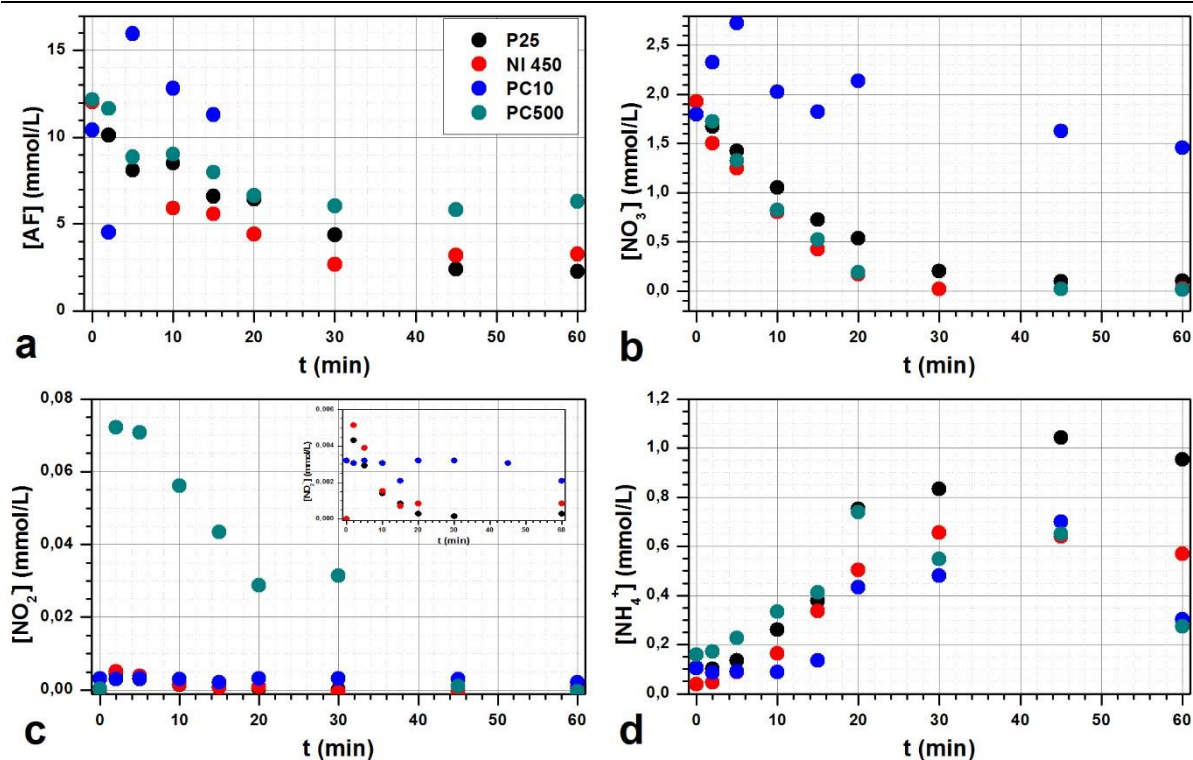


Fig. 89 Évolution des concentrations en (a) AF, (b) nitrate, (c) nitrite et (d) ammonium en fonction du temps d'irradiation en photocatalyse avec le P25 (en noir), le NI450 (en rouge), le PC10 (en bleu) et le PC500 (en vert). L'insert dans la figure c est un zoom de la partie basse de la courbe.

Sachant que sans photocatalyseur la réaction de photolyse n'a pas été observée, il est alors clair que ces échantillons présentent une activité photocatalytique. Il est donc possible de réaliser la réduction de nitrates avec l'AF par photocatalyse à l'aide de TiO₂. Le PC10 semble être le moins bon photocatalyseur pour cette réaction. Pour les autres photocatalyseurs, le P25 semble être le meilleur photocatalyseur pour la formation d'ion ammonium (donc pour la réduction complète des nitrates), le PC500 le moins bon pour la disparition de l'acide formique, et les trois donnent à peu près les mêmes résultats pour la disparition des nitrates. La décroissance des courbes de la disparition des nitrates avec le temps peut être modélisée par une loi cinétique du premier ordre, excepté pour le PC10. Des ajustements peuvent alors être faits pour obtenir les constantes cinétiques du premier ordre apparent. Les résultats d'ajustement sont présentés **Fig. 90**. La méthode pour obtenir ces courbes et les constantes cinétiques est décrite en partie annexe de ce chapitre. L'obtention des constantes cinétiques permet de classer les photocatalyseurs pour la disparition des ions nitrate : le NI 450 apparaît comme le meilleur et le P25 le moins bon.

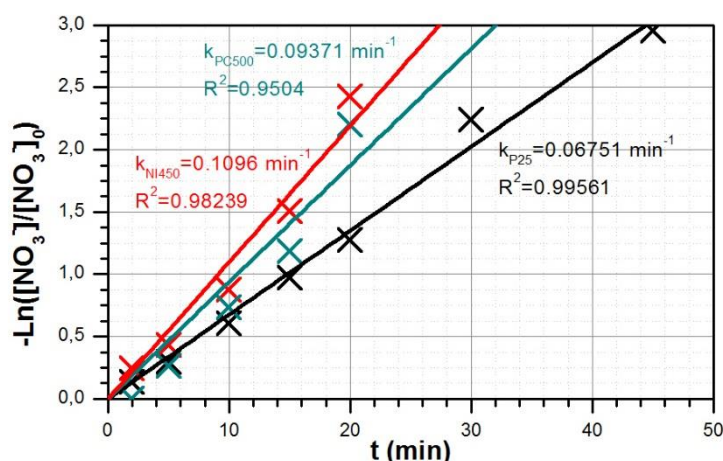


Fig. 90 Logarithme de la concentration en nitrate normalisée par sa concentration initiale avec droites d'ajustement pour le P25 (en noir), le NI 450 (en rouge) et le PC500 (en vert).

Les signaux TRMC obtenus pour ces composés avant et après expérience de photocatalyse sont représentés **Fig. 91a** et **b**. Les mêmes signaux normalisés sont représentés **Fig. 91c** et **d**. Considérant les signaux avant expérience, on constate que le PC10 possède le signal qui décline le plus lentement, le NI 450 possède le signal le plus intense, mais qui décline rapidement. Enfin le PC500 possède un signal peu intense et à faible durée de vie.

Le PC10 est l'échantillon possédant la meilleure durée de vie des porteurs de charge mais la moins bonne activité photocatalytique. Le PC500 possède la moins bonne durée de vie des porteurs de charge, et s'avère être un peu moins efficace que le P25 et NI 450 pour dégrader l'AF. Il est cependant difficile de faire en lien direct à partir des signaux TRMC avant expérience et l'efficacité en photocatalyse. Après expérience, les signaux TRMC du P25 et du PC500 sont presque inchangés, alors que le signal du PC10 s'est effondré et le signal de NI 450 gagne grandement en intensité. Il se peut donc que les expériences de photocatalyse aient un effet inhibiteur sur la dynamique des porteurs de charge pour le PC10, et au contraire un effet favorisant la durée de vie des porteurs de charge dans le matériau. Cela peut expliquer la grande efficacité de NI450 en photocatalyse, et la faible efficacité du PC10.

L'inhibition du signal TRMC du PC10 est peut-être en lien avec sa faible surface spécifique et ne permettrait peut-être pas de désorption des espèces suffisamment efficace. Une étude sur l'effet inhibiteur des sels ioniques sur la photocatalyse a montré que la présence de nitrate de sodium inhibe très peu l'adsorption du bleu de méthylène, notamment dans le cas du PC10 et sur la dégradation de celui-ci en milieu acide [120]. Il se peut donc que l'inhibition soit due à l'AF. La relativement bonne activité du PC500 doit être due à sa très grande surface spécifique, qui compense la faiblesse de ses propriétés opto-électroniques. Enfin la très bonne efficacité de NI450 doit être due à un bon compromis entre sa surface spécifique relativement élevée et ses bonnes propriétés de durée de vie des porteurs de charge qui semblent activées lors de la photocatalyse. L'activation de ces propriétés photocatalytiques peut être due à un effet de « nettoyage » de sa surface lors des expériences de photocatalyse, qui réduit les impuretés, donc les recombinaisons de surface.

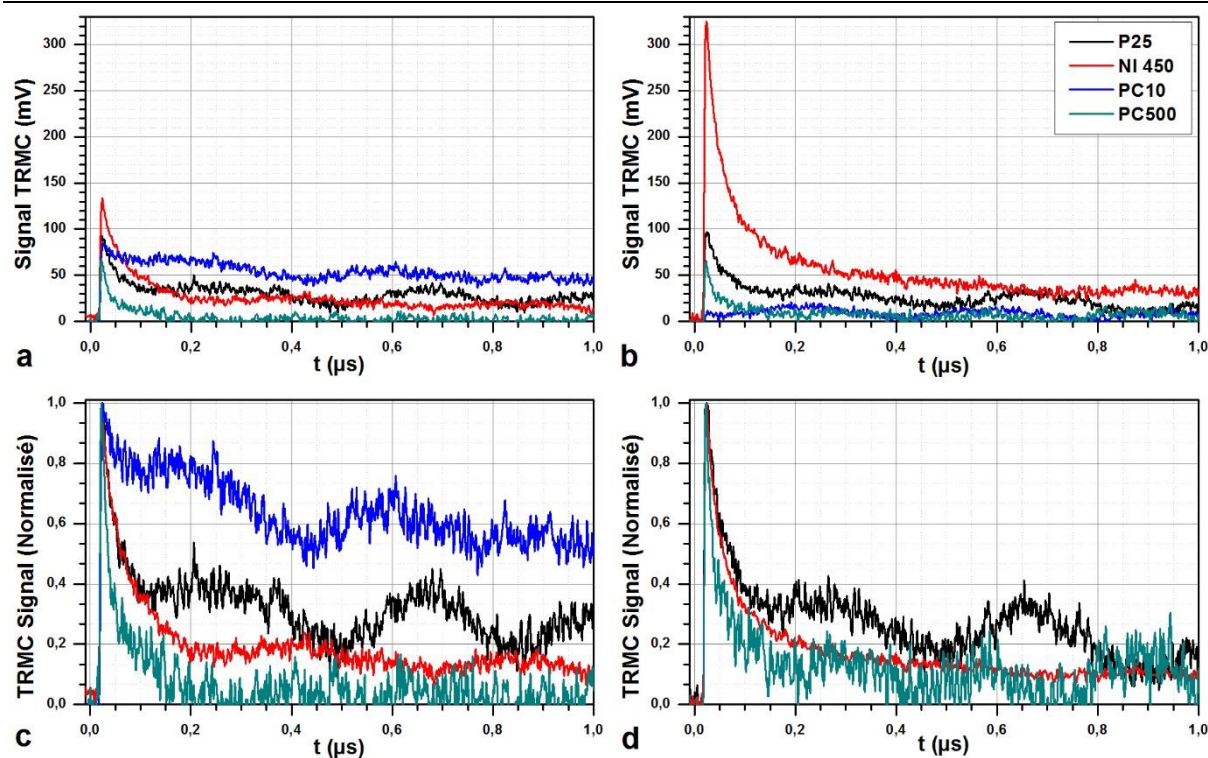


Fig. 91 Signaux TRMC des échantillons de TiO_2 purs enregistrés en excitant à 355 nm **(a)** avant et **(b)** après les expériences de photocatalyse, **(c)** normalisés avant expériences et **(d)** normalisés après expérience. Le PC10 n'est pas représenté dans la dernière courbe car ne présente pas de signal.

2.2. P25 pur et modifié

La **Fig. 92** présente les résultats de photocatalyse obtenus pour le P25 pur et modifié. Il semble que seul AuCu-P25-DPU dégrade plus rapidement l'AF que le P25, puisque plus aucune quantité n'a été détectée au bout de 60 minutes. Trois échantillons semblent dégrader plus rapidement les nitrates que le P25 : AuCu-P25-DPU, Ag-P25-2a et b. Les modélisations cinétiques du premier ordre le confirment. Pour les échantillons modifiés par de l'argent, une plus grande quantité de nitrite semble être produite dans les premières minutes. Concernant la production d'hydrogène, seuls les échantillons modifiés par des nanoparticules Au-Cu semblent montrer une amélioration par rapport au P25 pur. Au final il semble que le dépôt d'argent à 2% en masse et le dépôt d'Au-Cu semblent avoir un effet plutôt positif sur la photocatalyse.

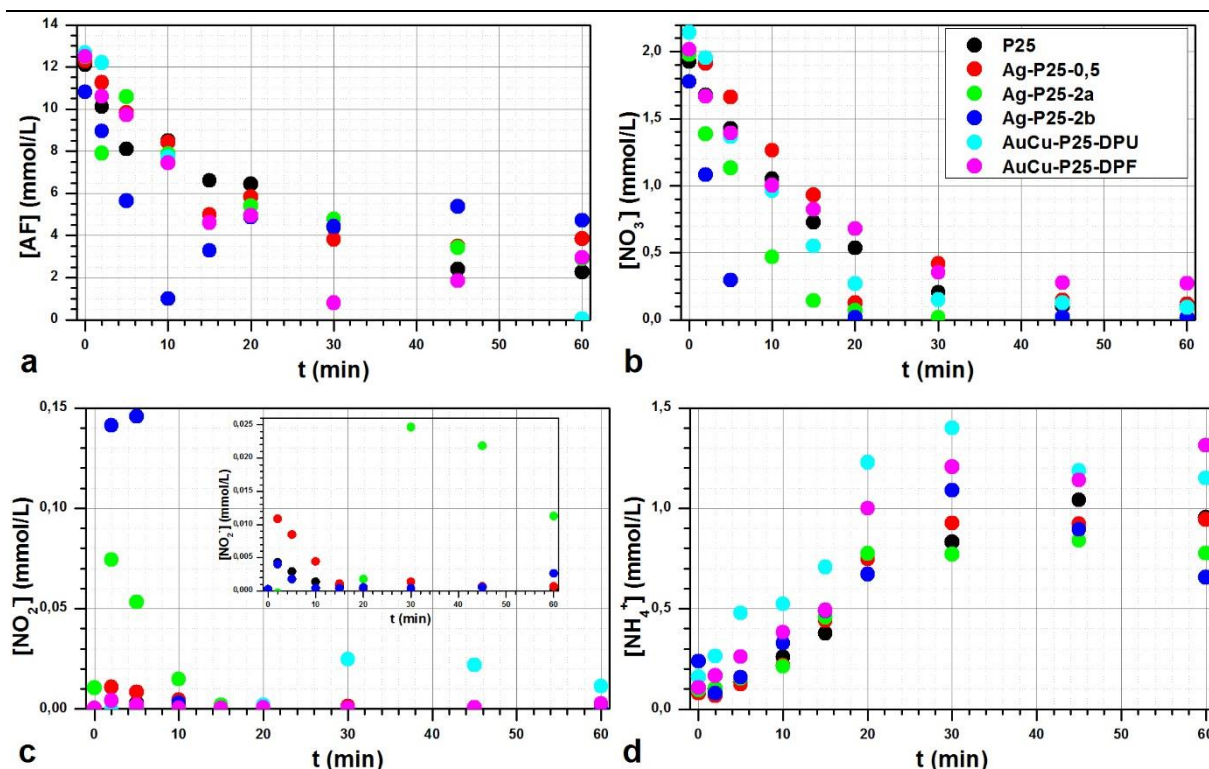


Fig. 92 Évolution des concentrations en (a) AF, (b) nitrate, (c) nitrite et (d) ammonium en fonction du temps d'irradiation en photocatalyse avec le P25 pur (en noir), Ag-P25-0,5 (en rouge), Ag-P25-2a (en vert), Ag-P25-2b (en bleu), AuCu-P25-DPU (en cyan) et AuCu-P25-DPF (en magenta). L'insert dans la figure c est un zoom de la partie basse de la courbe.

Les signaux TRMC de ces échantillons sont présentés **Fig. 93**, avant et après expériences, normalisés ou non. Avant expérience de photocatalyse, le signal de Ag-P25-2b est à peu près de même intensité que le signal du P25, tous les autres possédant un signal moins intense que le P25, en particulier les échantillons bimétalliques AuCu-P25. À part Ag-P25-0,5. Tous présentent un déclin un peu plus rapide que le P25 seul. Ces résultats semblent conformes aux précédentes études sur ces échantillons [91],[94]. Ils avaient été interprétés comme un effet de capture d'électrons par les nanoparticules métalliques souvent favorable à la photocatalyse.

Le signal TRMC du P25 est peu affecté par les expériences de photocatalyse. Le déclin des signaux de l'ensemble des échantillons ne semble pas varier avant et après expérience de photocatalyse. La valeur de I_{max} est diminuée après expérience pour Ag-P25-0,5 et Ag-P25-2b. Elle est augmentée pour Ag-P25-2a et AuCu-P25-DPU et DPF. Aucune corrélation ne semble pouvoir être faite entre l'évolution du signal TRMC après expérience et l'efficacité photocatalytique. Il est probable que les propriétés de dynamique des porteurs de charge des échantillons ne soient ici que peu influencées par les expériences de photocatalyse, et que l'amélioration observée en photocatalyse est due à la capacité des nanoparticules métalliques à capter les électrons et à améliorer la séparation des charges.

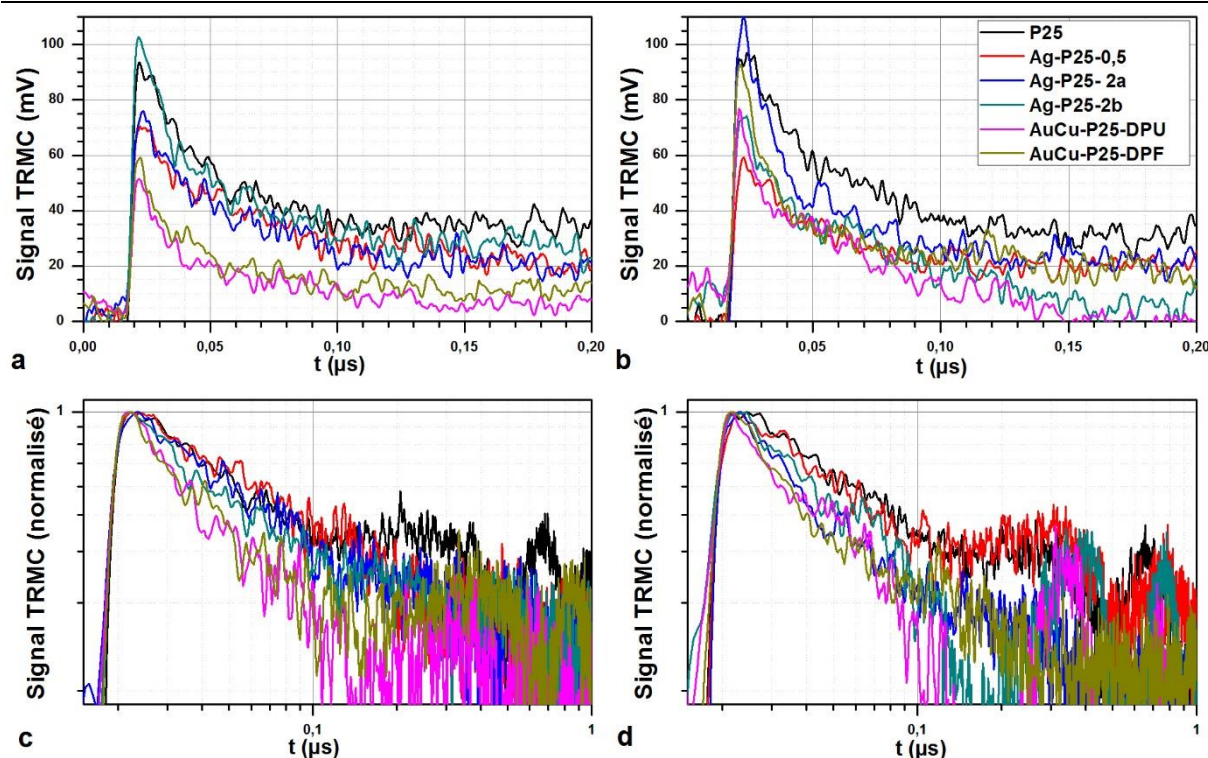


Fig. 93 Signaux TRMC des échantillons de P25 pur et modifié enregistrés en excitant à 355 nm **(a)** avant et **(b)** après les expériences de photocatalyse, **(c)** normalisés avant expériences et **(d)** normalisés après expérience.

2.3. PC10 pur et modifié

Les résultats de photocatalyse et de TRMC pour le PC10 pur et le Pd-PC10 sont présentés **Fig. 94** et **Fig. 95**, respectivement. Aucune évolution notable n'est observée pour le PC10 pur et modifié, excepté la formation d'une faible quantité d'ions ammonium, plus faible pour le Pd-PC10 que pour le PC10. Les signaux TRMC avant expérience montrent que le signal de Pd-PC10 est plus intense et à une plus grande durée de vie que le signal du PC10 seul. Après expérience, le signal pour les deux composés s'effondre et ne présente qu'une faible intensité.

L'augmentation de la durée de vie et de l'intensité du signal TRMC après dépôt de Pd sur le PC10 avait déjà été observée [33]. Cependant dans cette étude, le PC10 s'est avéré efficace pour la dégradation de la rhodamine b et du phénol, alors que le PC500 s'était montré assez peu efficace. Les résultats semblent opposés ici. Le PC10 ne semble pas être un photocatalyseur approprié pour la réaction entre AF et NO_3^- , sans doute parce que ses bonnes propriétés de durée de vie des porteurs de charge sont annihilées pendant l'expérience de photocatalyse, et ce avec ou sans la présence de Pd.

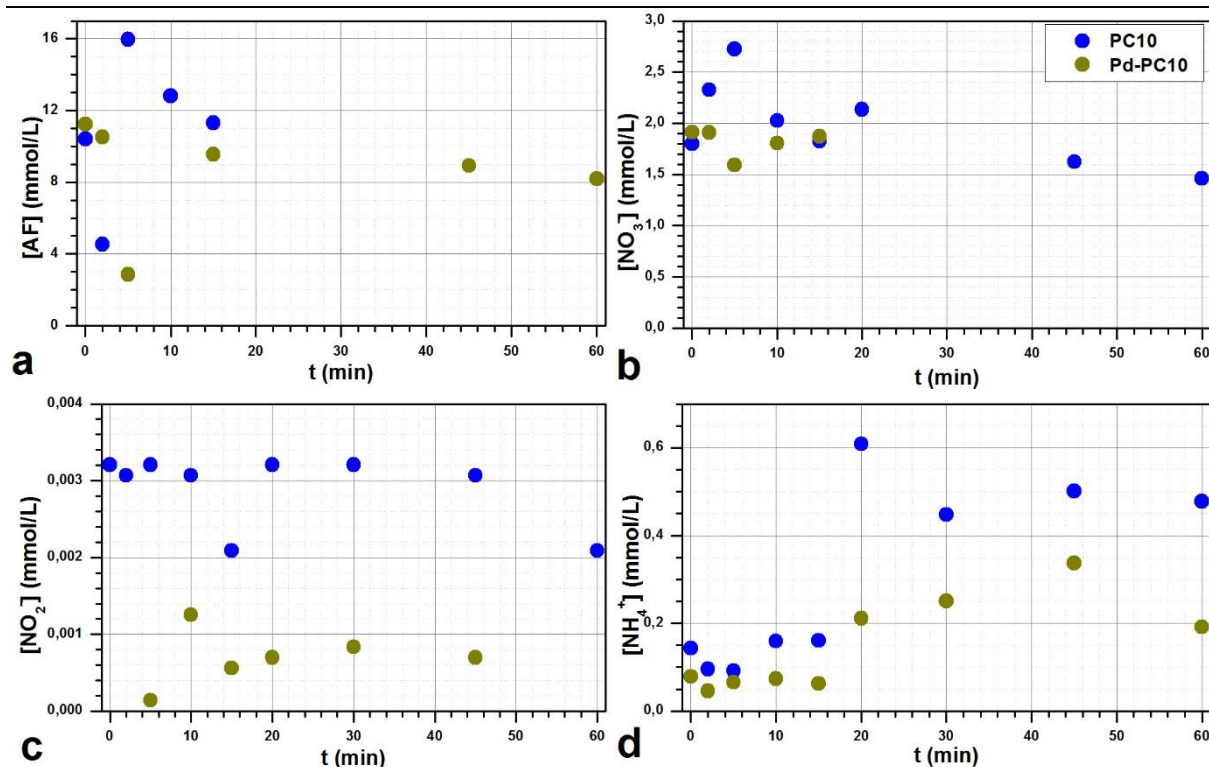


Fig. 94 Évolution des concentrations en (a) AF, (b) nitrate, (c) nitrite et (d) ammonium en fonction du temps d'irradiation en photocatalyse avec le PC10 pur (en bleu) et Pd-PC10 (en vert).

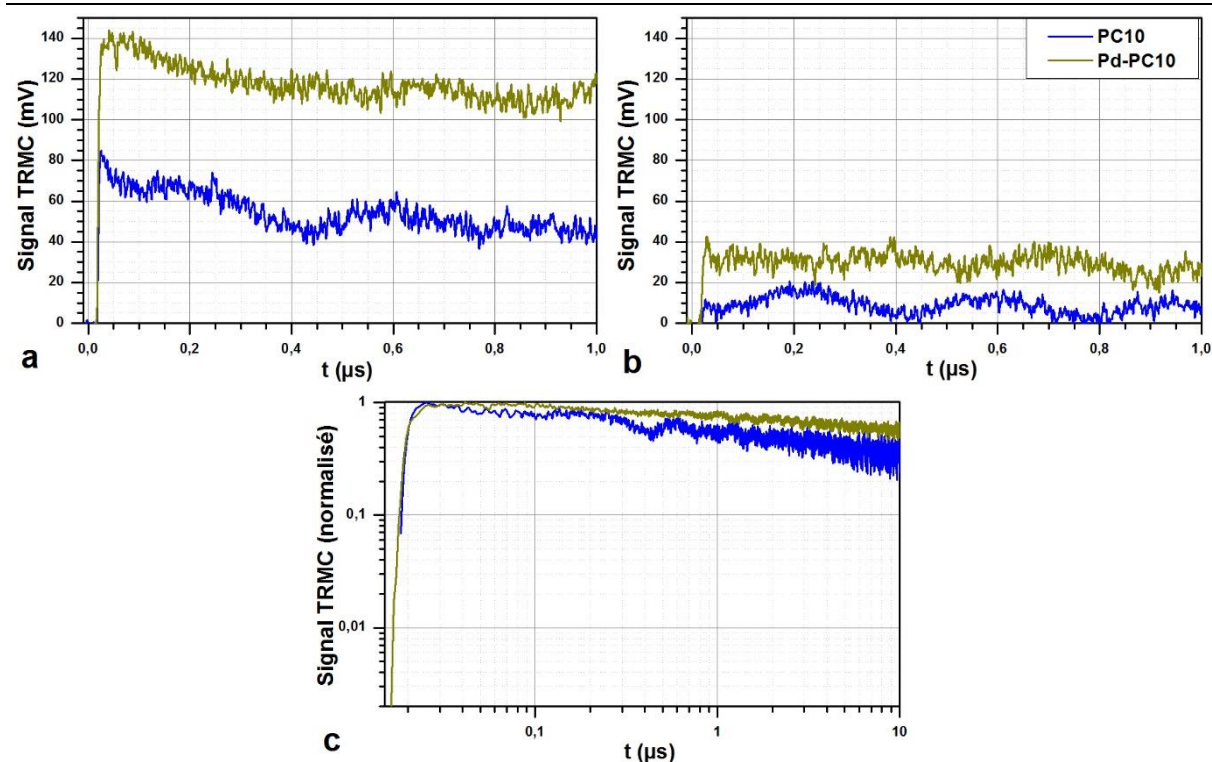


Fig. 95 Signaux TRMC des échantillons de PC10 pur et Pd-PC10 enregistrés en excitant à 355 nm (a) avant et (b) après les expériences de photocatalyse, (c) normalisés avant expériences.

2.4. PC500 pur et modifié

Les résultats de photocatalyse et de TRMC pour le PC500 pur et modifié sont présentés **Fig. 96** et **Fig. 97**. Les résultats montrent que le Pd-PC500 semble dégrader plus efficacement l'AF, en revanche la disparition des ions nitrate et la production de nitrites et d'ammonium semblent diminuer avec le Pd-PC500. L'activité photocatalytique semble donc détériorée par le dépôt de palladium ici. Dans le même temps les signaux TRMC montrent une grande amélioration de la durée de vie du signal après modification par du Pd, mais très peu d'influence de l'expérience photocatalytique sur le signal.

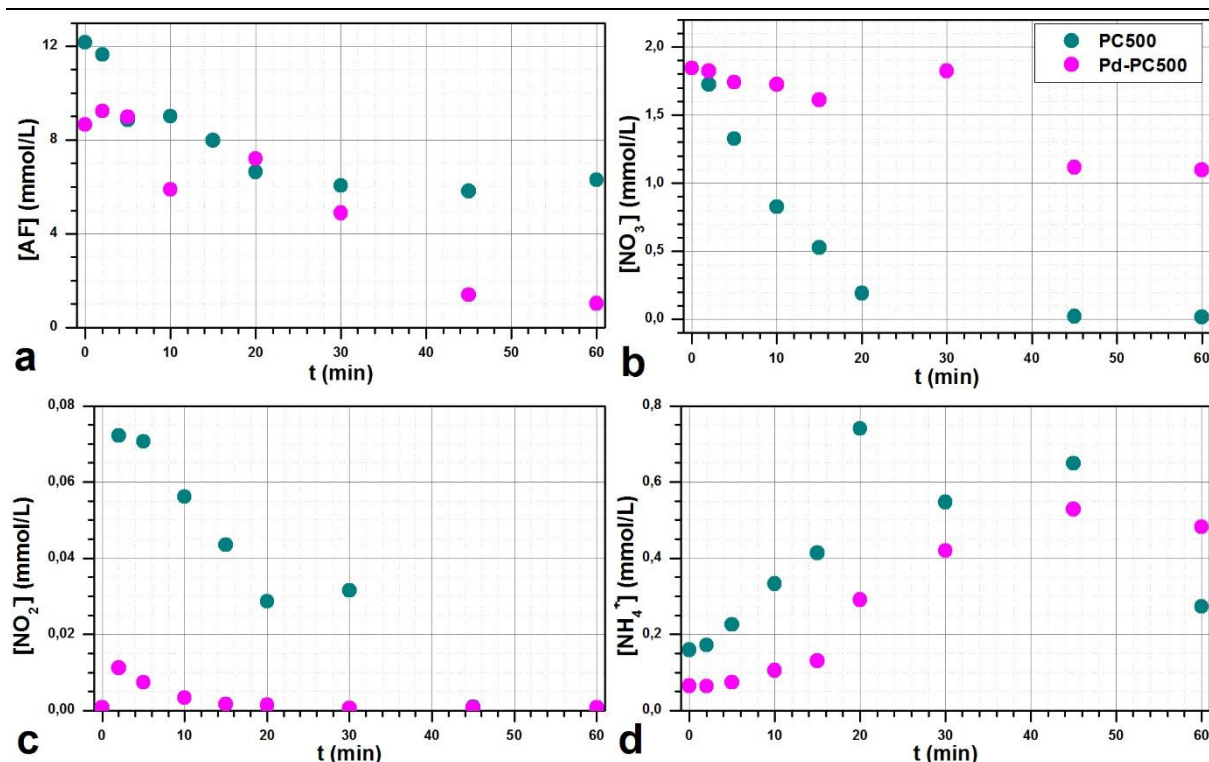


Fig. 96 Évolution des concentrations en **(a)** AF, **(b)** nitrate, **(c)** nitrite et **(d)** ammonium en fonction du temps d'irradiation en photocatalyse avec le PC500 pur (en bleu) et Pd-PC500 (en rose).

Les résultats en TRMC sont en désaccord avec la précédente étude sur le dépôt de palladium, puisqu'une diminution de l'intensité et de la durée de vie du signal TRMC avait été observée. En revanche, ils sont en accord avec la photocatalyse, pour laquelle une diminution de l'efficacité de dégradation de la rhodamine b avait été observée pour Pd-PC500. D'après la présente étude, il semble que le dépôt de palladium soit finalement bénéfique pour la durée de vie des électrons libres, mais néfaste pour la photocatalyse. Ce résultat peut être lié à une propriété de capture de trous par le palladium, qui serait néfaste pour la photocatalyse mais bénéfique pour la durée de vie des électrons libres, ou simplement à une modification de l'état de surface du PC500 due au traitement effectué pour déposer le Pd, qui serait bénéfique pour la durée de vie des porteurs de charge (comme la suppression d'impuretés), mais néfaste pour la photocatalyse.

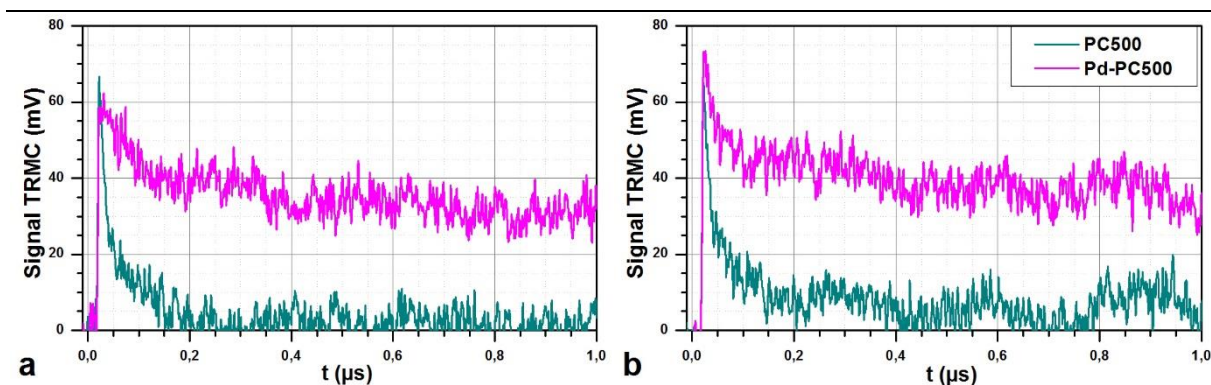


Fig. 97 Signaux TRMC des échantillons de P25 pur et modifié enregistrés en excitant à 355 nm **(a)** avant et **(b)** après les expériences de photocatalyse.

3. Bilan

Dans cette partie, des échantillons de TiO_2 purs et modifiés par des nanoparticules métalliques ont été testés pour la réaction d'oxydo-réduction en photocatalyse entre l'AF et les ions nitrates. Les résultats ont d'abord montré que plusieurs échantillons présentaient une activité photocatalytique et qu'il est donc possible de réduire les nitrates, polluants très courants des eaux usées, par photocatalyse. Il apparaît que le dépôt de nanoparticules d'argent ou de nanoparticules bimétalliques or-cuivre sur le P25 a un effet positif sur la photocatalyse. Les analyses de TRMC montrent qu'ils s'agiraient d'un effet de capture d'électrons par les métaux qui en soit à l'origine. La TRMC montre aussi qu'un effet inhibiteur de la durée de vie des porteurs de charge semble avoir lieu lors des expériences de photocatalyse sur le PC10, ce qui expliquerait sa faible activité photocatalytique observée.

Annexe

1. Calcul du nombre de photons absorbés

Le nombre de photons absorbés pour chaque échantillon est déterminé à partir de l'énergie d'un pulse d'excitation mesuré, E , à une longueur d'onde λ donné, et du spectre d'absorption du matériau mesuré par DRS. Ici le nombre total de photons incidents par pulse d'excitation, n_{hv} a été considéré, et non la densité d'excitation. Il est aisément possible de se ramener à une densité surfacique de photons incidents sachant que le faisceau laser pour chaque longueur d'onde a une surface d'environ 2 cm^2 .

Le nombre de photon incident arrivant sur l'échantillon, est calculé à partir de l'équation présentée dans le chapitre II :

$$n_{hv} = \frac{E}{h \cdot \nu} = \frac{E \cdot \lambda}{h \cdot c} \quad (45)$$

où c est la célérité de la lumière. Comme cela représente un nombre important de photons (de l'ordre de 10^{15}), il est commode convertir le résultat en mol de photons (aussi appelés einstein, ein), puis en nano-mol de photons, en divisant par le nombre d'Avogadro, N_A . Au final, le calcul du nombre de photons incidents se fait suivant la formule:

$$n_{hv} = \frac{E \times 10^{-3} \cdot \lambda}{h \cdot c \cdot N_A} \quad (46)$$

où n_{hv} est exprimé en ein, E en mJ et λ en nm. En remplaçant les constantes h , c et N_A par leurs valeurs (respectivement $6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s, $3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹ et $6,02 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹), il est possible d'obtenir une expression ne dépendant que de E et de λ :

$$n_{hv}(nein) = 0,0083512 \times E(mJ) \times \lambda(nm) \quad (47)$$

Les mesures de spectroscopie de réflectance diffuse permettent de déterminer directement l'absorbance, A , de l'échantillon, définie dans le cas d'un solide par la relation :

$$A = -\log \frac{I_R}{I_0} = -\log F_R \quad (48)$$

où I_R est l'intensité de lumière réfléchiée par l'échantillon, I_0 l'intensité incidente et F_R la fraction de lumière réfléchiée par l'échantillon. En considérant, en première approximation que la fraction de lumière non-réfléchiée par la lumière est absorbée (donc pas de lumière transmise, ce qui semble raisonnable compte-tenu du dispositif expérimental et des échantillons de TiO₂ très blancs), alors la fraction de lumière absorbée, F_A est directement donnée par :

$$F_A = 1 - F_R = 1 - 10^{-A} \quad (49)$$

En considérant qu'en TRMC, la même fraction de lumière, donc de photons, est absorbée, on peut obtenir le nombre de photons absorbés, n_{abs} , à partir du nombre de photons incidents et de l'absorbance mesurée par DRS :

$$n_{abs} = n_{hv} \cdot (1 - 10^{-A}) \quad (50)$$

2. Mesure de la constante cinétique apparente en photocatalyse

Lors des expériences de photocatalyse réalisées dans la partie 0 de ce chapitre, les constantes cinétiques apparentes ont été obtenues en considérant que la disparition des ions nitrates suit une loi cinétique du premier ordre, dont l'équation associée est :

$$-\frac{d[NO_3^-]}{dt} = k_{app} \cdot [NO_3^-] \quad (51)$$

où $[NO_3^-]$ est la concentration en ions nitrate à l'instant t et k_{app} la constante cinétique apparente du premier ordre. La résolution de cette équation différentielle donne :

$$[NO_3^-] = [NO_3^-]_0 \cdot e^{-k_{app}t} \quad (52)$$

où $[NO_3^-]_0$ est la concentration initiale en ions nitrate. La forme logarithmique donne une relation linéaire entre k_{app} et t :

$$-\ln \frac{[NO_3^-]}{[NO_3^-]_0} = k_{app} \cdot t \quad (53)$$

Ainsi, la courbe $-\ln \frac{[NO_3^-]}{[NO_3^-]_0} = f(t)$ doit être une droite de pente k_{app} . Cette relation est assez bien vérifiée pour la plupart des échantillons, et permet de comparer la cinétique des réactions à partir des valeurs de k_{app} .

Conclusion du Chapitre IV

Dans ce chapitre, de nombreuses séries d'échantillons de TiO_2 , commerciaux ou de synthèse, purs ou modifiés, ont été étudiés par TRMC et éventuellement par photocatalyse.

Les résultats ont montré notamment l'importance de la longueur d'onde et de l'intensité d'excitation sur la dynamique des porteurs de charge. La longueur d'onde joue sur le processus d'excitation (infra ou supra bande gap) et sur la profondeur de pénétration du faisceau (fonction du coefficient d'absorption). La présence d'un signal TRMC intense en excitant en lumière visible peut ainsi être le résultat d'un grand nombre de défauts ou d'impuretés à la surface du matériau.

L'étude a montré l'importance des traitements chimiques subis par les échantillons sur la dynamique des porteurs de charge. Ces résultats sont probablement en lien avec l'état de surface du matériau qui semble signifier la grande importance des effets de surface sur la dynamique des porteurs de charge.

Le lien entre photocatalyse et TRMC ne semble pas toujours pouvoir être directement réalisé, en premier lieu parce que la dynamique des porteurs de charge n'est pas le seul phénomène à prendre en compte pour la photocatalyse, en second lieu parce que de nombreux paramètres influent sur la dynamique des porteurs de charge : aussi bien la structure, la microstructure que l'état de surface du matériau. La comparaison ne peut être faite que pour des échantillons très proches en structure et en état de surface, comme c'est le cas par exemple avec la déposition de nanoparticules de bismuth sur le P25, qui semble bien montrer un effet de sensibilisation par le bismuth.

Le prochain chapitre sera consacré à l'étude des effets de surface sur la dynamique des porteurs de charge, au travers de la sensibilisation du P25 par des colorants et d'une étude de TRMC sous atmosphère en utilisant la cellule spécialement développée pour cela.

Chapitre V

ÉTUDE PAR TRMC DES EFFETS DE SURFACE SUR LA DYNAMIQUE DES PORTEURS DE CHARGE

Les phénomènes de surface jouent un rôle majeur en photocatalyse, puisque a priori les réactions ont principalement lieu en surface du catalyseur. Il est donc important de comprendre les interactions pouvant avoir lieu entre le photocatalyseur et son environnement immédiat en termes de dynamique des porteurs de charge et entre le photocatalyseur et un composé présent en surface. Dans le premier cas, il s'agit de modifier le milieu dans lequel se situe le catalyseur, dans notre cas l'atmosphère et d'étudier la modification de la dynamique des porteurs de charge en effectuant des mesures de TRMC. Pour cela, la cellule développée spécialement fermée hermétiquement sera utilisée en faisant passer à l'intérieur un flux de gaz (O_2 , N_2 , N_2O ou Ar). Dans le second cas, il s'agit de déposer un composé en surface afin d'en étudier les interactions avec le TiO_2 par mesures de TRMC. Plusieurs composés peuvent être envisagés : les nanoparticules métalliques, qui ont montré des effets positifs en photocatalyse [33],[91],[92],[93],[94] ou des colorants, dont certains sont utilisés pour réaliser des cellules photovoltaïques [121]. On se penchera plutôt sur le cas du dépôt de colorants, plus faciles à déposer en quantité, et ayant un effet de sensibilisation du photocatalyseur plus visible que dans le cas des nanoparticules. Cela permet une étude plus fondamentale de l'interaction entre le catalyseur et un composé présent en surface.

Sommaire du Chapitre V

I. Étude par TRMC de TiO_2 modifiés par des colorants.....	176
1. Expériences.....	177
1.1. Produits et Matériaux.....	177
1.2. Imprégnations des poudres.....	177
1.3. Caractérisations.....	177
1.4. Mesures de TRMC.....	179
1.5. Expériences de TRMC.....	179
2. Résultats	179
2.1. Caractérisations.....	179
2.2. TRMC.....	181
3. Bilan.....	188
4. Annexe.....	190

4.1.	Quantification de la quantité de colorant adsorbé sur le TiO_2	190
II.	Étude par TRMC de TiO_2 sous différentes atmosphères	191
1.	Expériences.....	191
1.1.	P25 sous différentes atmosphères	191
1.2.	Autres études.....	192
2.	Résultats et discussion	192
2.1.	P25 sous différentes atmosphères	192
2.2.	Autres études.....	194
2.3.	Bilan	197
III.	Conclusion du Chapitre V	197

Étude par TRMC de TiO_2 modifiés par des colorants.

En photocatalyse, une partie des porteurs de charge créés migrent vers la surface des matériaux et réagissent avec les composés présents (O_2 , H_2O , polluant organique, etc.) aboutissant aux réactions désirées de dégradation des polluants. Dans d'autres cas, des composés déposés en surface du matériau, comme des nanoparticules métalliques [88], [93] ou des colorants [113], une fois excités, peuvent transférer leurs charges au catalyseur et ainsi créer des porteurs de charge libres dans le semi-conducteur. Ce deuxième cas est à la base de certaines cellules photovoltaïques constituées de TiO_2 sur lequel a été déposé un colorant jouant un rôle d'injecteur d'électrons.

Afin de mieux comprendre l'effet d'un constituant présent en surface, des colorants ont été déposés sur du TiO_2 commercial et analysés en TRMC. Les colorants utilisés sont la 4,5,6,7-tétrachloro-3',6'-dihydroxy-2',4',5',7'-tétraiodo-3H-spiro[isobenzofuran-1,9'-xanthén]-3-one ou Rose Bengale (RB), la 4',5'-dibromo-3',6'-dihydroxy-2',7'-dinitro-1-spiro[isobenzofuran-3,9'-xanthène]one ou Eosine b (Eb) et le Di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthénium(II) ou N719 (Fig. 98). Le RB et l'Eb sont des colorants organiques standards, non utilisés en photocatalyse ou dans des cellules photovoltaïques. Cependant, ils sont relativement faciles à déposer sur du TiO_2 et ont une structure proche de certains polluants organiques modèles employés en photocatalyse. Leur étude permettra de mieux comprendre les interactions à l'interface entre le TiO_2 et le polluant et de mieux comprendre une partie des mécanismes de la photocatalyse. Le N719 est un complexe de ruthénium utilisé dans les cellules solaires à base de TiO_2 sensibilisé par un colorant. De par sa fonction, il doit être stable vis-à-vis des processus photocatalytiques et efficace dans l'injection de charges dans le semi-conducteur [122],[123]. La modification du P25 par ce composé permettra de compléter cette étude sur les mécanismes d'interaction colorant-semi-conducteur. Enfin, cette étude pourra servir de base pour une étude mécanistique de la modification du TiO_2 par des nanoparticules métalliques, largement employés en photocatalyse [33],[91],[92],[93],[94].

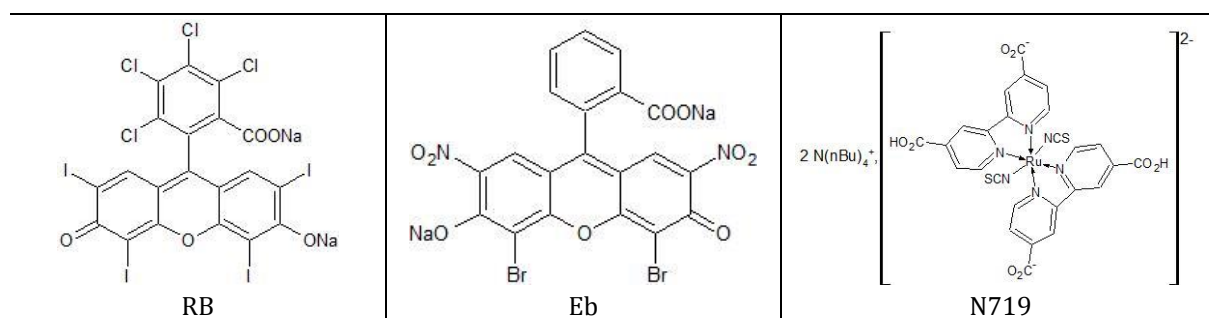


Fig. 98 Structure des colorants utilisés pour la sensibilisation du P25.

L'étude a consisté à imprégner la poudre de P25 par les colorants en l'immergeant dans une solution de colorant puis en essorant et séchant la suspension. La poudre colorée obtenue est ensuite étudiée en TRMC à diverses longueurs d'onde et énergies d'excitation. Les résultats sont comparés avec le P25 seul.

1. Expériences

1.1. Produits et Matériaux

Les colorants utilisés sont des composés commerciaux (Aldrich pour le RB et le N719 et Alfa Aesar pour l'Eb) et ont été utilisés tels quels, sans purification préalable. Ils se présentent tous les trois sous forme de poudre. Le TiO_2 utilisé est le P25 (Evonik). De l'eau a été utilisée comme solvant pour le RB et l'Eb, tandis que de l'éthanol a été utilisé comme solvant du N719. Des solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium et une solution alcoolique d'hydroxyde de potassium ont été utilisées pour redissoudre les colorants adsorbés sur le TiO_2 et les caractériser.

1.2. Imprégnations des poudres

Une masse précise de colorant (m_{colorant}) est pesée pour préparer une solution de volume V_{sol} . Les masses sont choisies de manière à obtenir une solution suffisamment concentrée pour que l'adsorption soit importante. Une masse précise de P25 est alors ajoutée à la solution afin d'obtenir une suspension contenant environ 1 g.L^{-1} de TiO_2 . Le récipient contenant la suspension est ensuite protégé de la lumière par de l'aluminium afin d'éviter tout phénomène de photocatalyse. La suspension est ensuite laissée sous agitation pendant une nuit, puis essorée sur un verre fritté de porosité 5. Le solide est ensuite lavé plusieurs fois avec le solvant, jusqu'à ce que le filtrat soit quasiment transparent, indiquant que le colorant restant est fortement adsorbé sur le TiO_2 . Le solide est ensuite séché dans une étuve à environ 60°C pendant une nuit. Une poudre colorée est ainsi récupérée, pesée ($m_{\text{récup}}$) et mise à l'abri de la lumière. Le détail des masses pesées, volumes, solvants et concentration des solutions pour préparer les échantillons est répertorié dans la **Table 8**.

Échantillon	m_{colorant} (g)	Volume de solution (L)	C_{solution} ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)	Solvant	m_{P25} (g)	$m_{\text{récup}}$ (g)
P25-RB	1,412	1	1,39	Eau	1,007	0,969
P25-Eb	2,088	1	3,35	Eau	1,007	0,528
P25-N719	0,183	0,5	0,31	Éthanol	0,505	0,483

Table 8 Données de préparation des solutions.

1.3. Caractérisations

1.3.a. Réflectance diffuse

Le spectre de réflectance diffuse (DRS) des poudres obtenues est enregistré avec un spectrophotomètre Cary 5000 UV-Vis-NIR (Agilent) équipé d'une sphère d'intégration. Les spectres sont enregistrés une première fois en prenant comme référence un support en Polytétrafluoroéthylène (PTFE), puis une seconde fois en prenant le P25 pour référence.

Pour comparaison, les spectres des colorants en solution sont enregistrés avec un spectrophotomètre UV-Visible Cary 300 scan (Varian).

1.3.b. Quantification des colorants adsorbés

i. Principe

Pour quantifier les colorants adsorbés en surface du P25, ceux-ci ont été redissous, puis la concentration de la solution obtenue a été mesurée par spectroscopie UV-Visible [96]. Le N719 a été dissocié du TiO_2 dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 1 mol.L^{-1} . Le RB et l'Eb ne s'étant pas dissous efficacement dans cette solution, une solution concentrée d'hydroxyde de sodium aqueuse (environ 5 mol.L^{-1}) a été utilisée pour l'Eb et une solution d'hydroxyde de potassium concentrée (environ $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$) a été utilisée le RB.

ii. Préparation de solutions étalons

Des solutions étalons de chacun des colorants ont été préparées par dilutions d'une solution mère afin de tracer une droite d'étalonnage en spectroscopie UV-Vis. Les solutions de N719 ont été préparées dans de l'hydroxyde de sodium aqueux (1 mol.L^{-1}) et ont pour concentrations 8,8, 17,5 et $35,0 \mu\text{mol.L}^{-1}$. Les solutions d'Eb ont été préparées dans la même solution d'hydroxyde de sodium aux concentrations 14,6, 29,2 et $58,3 \mu\text{mol.L}^{-1}$. Les solutions de RB ont été préparées dans de la potasse alcoolique $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ aux concentrations 5,1, 10,2 et $20,5 \mu\text{mol.L}^{-1}$. Les longueurs d'onde du maximum d'absorption, λ_{max} sont de 558 nm pour RB, 347 nm pour Eb et 308 nm pour N719 (voir Fig. 100).

iii. Préparations des solutions à doser

Une masse précise d'échantillon de TiO_2 imprégné est placée dans un volume précis de solution basique pour dissoudre le colorant. La suspension est ensuite centrifugée deux fois pendant 10 minutes. Après centrifugation, le TiO_2 est redevenu blanc et le spectre de la solution récupérée est enregistré après une éventuelle dilution de celle-ci (d'un facteur de dilution d). Dans le cas de l'Eb, la dilution a été faite avec de l'eau distillée pour se ramener à une concentration en hydroxyde de sodium d'environ 1 mol.L^{-1} . Le détail des masses pesées, volumes exacts employés et dilutions effectuées est répertorié dans la Table 9.

Échantillon	Solvant	$m_{\text{pesée}}$ (mg)	V_{solvant} (mL)	$C_{\text{mesurée}}$ ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Facteur de dilution d	$m_{\text{colorant}}/m_{\text{TiO}_2}$ (g.g^{-1})	$N_{\text{colorant}}/N_{\text{part}}$
P25-RB	KOH dans EtOH ($1,5 \text{ mol.L}^{-1}$)	30,2	20	8	5	$5,42 \cdot 10^{-3}$	100
P25-Eb	$\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ($>5 \text{ mol.L}^{-1}$)	24,3	19	-	-	-	-
P25-N719	$\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ (1 mol.L^{-1})	27,0	10	105	4	$4,86 \cdot 10^{-2}$	800

Table 9 Données de caractérisation des échantillons

1.4. Mesures de TRMC

1.4.a. Stabilité des échantillons

La forte intensité du rayonnement laser est susceptible de dégrader les échantillons imprégnés de colorant par des processus photocatalytiques et/ou photochimiques. La première étape a donc été de vérifier la stabilité des échantillons vis-à-vis de l'irradiation laser. Le signal TRMC a été enregistré en moyennant sur seulement 50 impulsions lasers pour éviter ou limiter ce phénomène de dégradation du colorant. Les échantillons ont été placés dans la cellule TRMC ouverte. Pour chaque échantillon imprégné placé dans la cellule, une série de signaux TRMC a été enregistrée en excitant à 530 nm pour l'Eb et le N719 et à 550 nm pour le RB. En comparant les signaux TRMC consécutifs et en contrôlant l'éventuel changement de couleur de l'échantillon, on peut vérifier la stabilité ou non de l'échantillon vis-à-vis de l'intensité laser.

1.5. Expériences de TRMC

L'expérience consiste à irradier les échantillons à plusieurs longueurs d'onde différentes dans l'UV et dans le visible, et à comparer les signaux obtenus avec ceux du P25 pur dans les mêmes conditions. L'influence de la densité d'énergie d'excitation à une longueur d'onde donnée (530 nm pour le N719 et l'Eb, 550 nm pour le RB) a également été étudiée.

2. Résultats

2.1. Caractérisations

La **Fig. 99** présente les spectres de DRS de chacun des échantillons ainsi que les spectres UV-Vis des colorants correspondant en solution. Les spectres DRS ont été réalisés deux fois avec deux blancs différents : une référence en PTFE et le P25 pur. Dans le cas où le PTFE sert de référence, l'absorbance mesurée est due à la fois à la contribution du P25 et à celle du colorant. Cela se traduit notamment par une très forte absorbance dans l'UV due au P25. Lorsque le P25 sert de référence, et en supposant que l'interaction P25-colorant ne modifie pas significativement les niveaux d'énergie, seule la contribution du colorant apparaît. Dans le visible, les spectres de DRS sont identiques quelques soit la référence : l'absorbance observée dans le visible est uniquement due au colorant adsorbé.

On constate en revanche une grande différence avec les spectres d'absorbance des colorants en solution. Ces derniers présentent des bandes d'absorbance bien définies, alors que les colorants sur TiO_2 solide présentent plutôt une large bande d'absorbance qui s'étend sur presque toute la gamme de longueurs d'onde étudiées, avec un maximum de cette bande qui ne correspond pas au maximum d'absorption du colorant en solution. Ce phénomène d'élargissement de la bande peut être dû à un phénomène d'agglomération du colorant sur le TiO_2 , provoquant ce phénomène d'élargissement et de décalage des bandes d'absorption, mais peut aussi être dû à une modification chimique du colorant qui se produirait à la surface du TiO_2 .

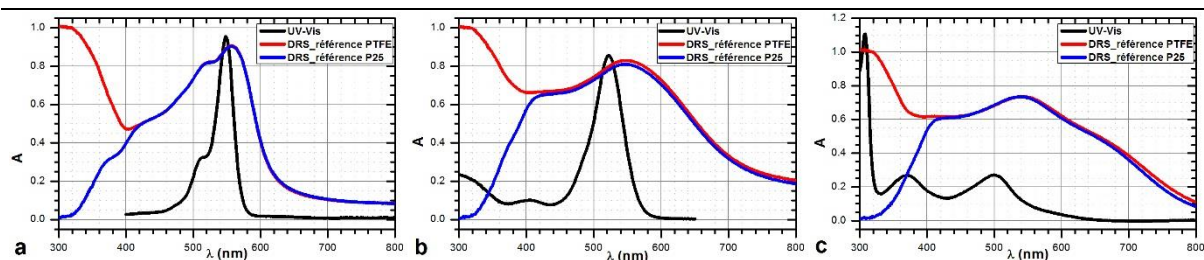


Fig. 99. Spectres d'absorption des colorants en solution (noir), et spectres DRS des systèmes P25-colorant en prenant une référence en PTFE (rouge) ou en P25 (bleu). **(a)** RB, **(b)** Eb, **(c)** N719.

La **Fig. 100** présente les spectres UV-Vis obtenus pour chacune des solutions étalons préparées, les spectres des solutions issues de la dissolution des colorants sur le P25, ainsi que les courbes d'étalonnages associées. Il est à noter que le spectre de Eb en milieu basique diffère beaucoup de celui en milieu neutre. Les courbes s'ajustent bien avec une droite passant par l'origine, la loi de Beer-Lambert est bien vérifiée dans la gamme de concentration choisie. Dans le cas du N719 et de RB, l'allure des spectres obtenus après redissolution du colorant est très proche de celui du colorant directement dissout dans la même solution. Seul un léger décalage des bandes est observé, suggérant une éventuelle altération du colorant, peut-être à cause d'une légère exposition à la lumière provoquant en partie leur photodégradation. En revanche le spectre de Eb après redissolution diffère grandement de celui du pigment dissout dans le même milieu. L'expérience a été répétée plusieurs fois sur différents échantillons d'Eb-P25, donnant le même résultat. Il a été obtenu de même en neutralisant les ions hydroxyde par de l'acide. Cela nous amène à la conclusion que le composé est fortement et irréversiblement modifié au contact du dioxyde de titane, l'exposition de l'échantillon à la lumière des échantillons a été *a priori* trop faible pour que ce phénomène soit dû à de la photodégradation. L'altération peut avoir lieu dès que le contact avec le TiO_2 a lieu ou pendant la redissolution du colorant en milieu très basique. Cela n'est pas possible à déterminer dans nos conditions d'expérience. Cette étude qualitative nous montre qu'au final il est impossible de déterminer la quantité de Eb adsorbé sur le TiO_2 , ni sous quelle forme il s'attache au TiO_2 . En revanche il est possible de l'évaluer dans le cas de RB et du N719.

Les points expérimentaux correspondant à RB et au N719 ont été placés sur ces droites et permettent d'évaluer la concentration des solutions expérimentales, C_{mes} . Dans le cas de RB, ce point se situe à une absorbance inférieure aux points d'étalonnage, mais se situe *a priori* dans la zone de linéarité de la courbe. On peut ainsi évaluer la quantité de colorant adsorbé à 5,42 mg de RB par gramme de P25 et 48,6 mg de N719 par gramme de P25. Ces valeurs correspondent à environ 100 molécules de RB adsorbés par particules de TiO_2 et à environ 800 molécules de N719 par particule de P25 (le détail des calculs de la quantité de colorant adsorbé est donné en annexe, partie 4.1). La **Table 9** rassemble l'ensemble des valeurs expérimentales issues de ces expériences.

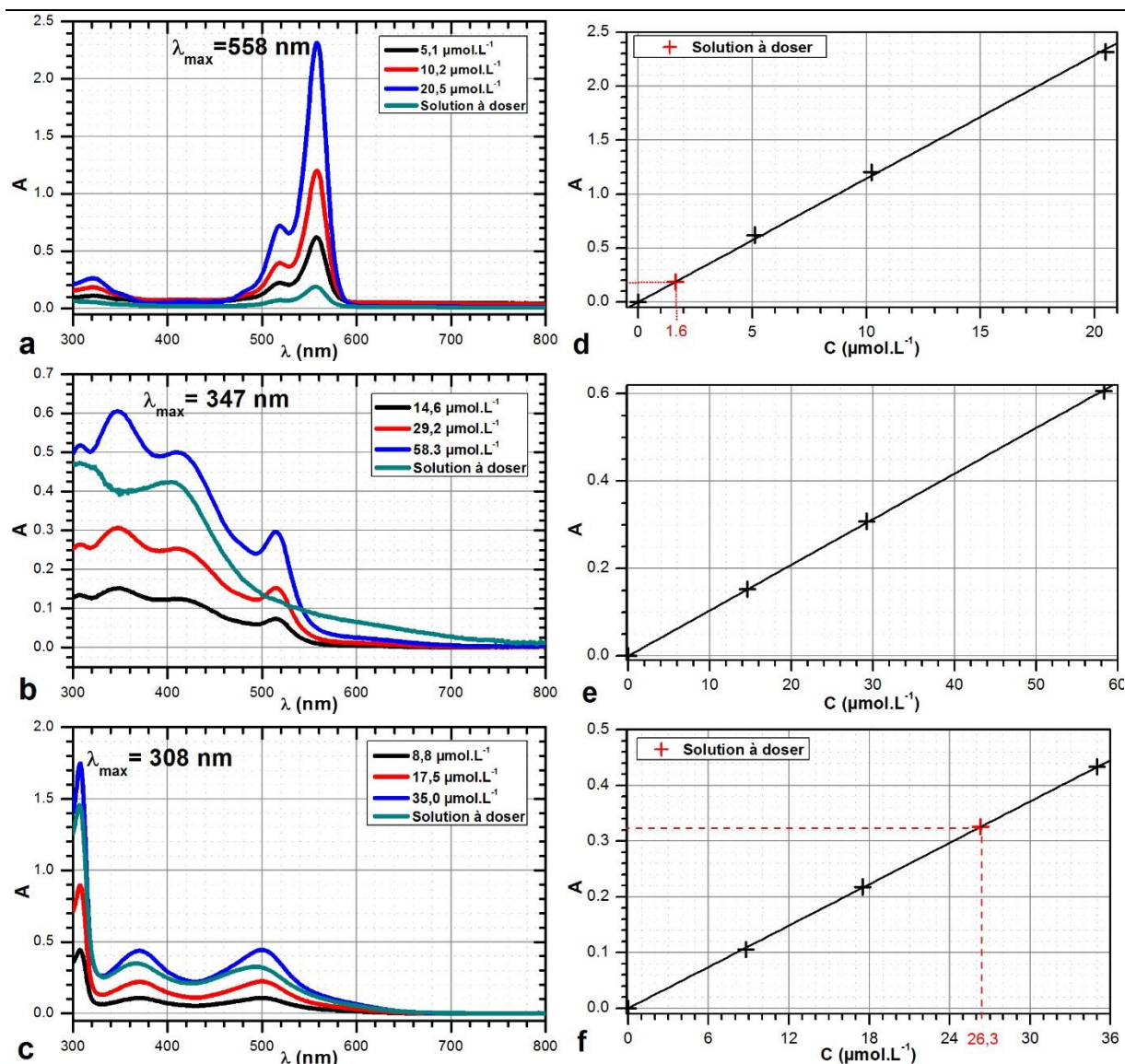


Fig. 100. Spectres et droites d'analyses pour quantifier le colorant adsorbé sur le TiO₂. Les spectres des solutions à tester ont été inclus (en vert) et le point expérimental correspondant a été placé sur les droites d'étalonnages. (a), (d) RB ; (b), (e) Eb ; (c), (f) N719.

2.2. TRMC

2.2.a. Stabilité des échantillons

La **Fig. 101** présente des signaux TRMC enregistrés consécutivement sur les échantillons de P25 imprégnés de chacun des colorants. L'excitation est faite à des longueurs d'onde situées dans le visible. Dans le cas de Eb et du N719 (**Fig. 101b et c**), les trois signaux enregistrés sont très reproductibles en intensité, indiquant une stabilité suffisante de ces échantillons pour l'enregistrement de signaux TRMC. Dans le cas de RB (**Fig. 101a**), on constate que le premier signal enregistré est nettement plus intense que les suivants qui, eux, sont tous dans la même gamme d'amplitude. On peut considérer alors qu'après une première phase transitoire d'irradiation, le P25-RB devient stable et il devient possible d'enregistrer un signal TRMC. En notant que l'excitation a lieu à 550 nm

et donc qu'elle doit être due exclusivement au colorant, on peut considérer qu'il est possible d'étudier le P25-RB en TRMC, après une courte phase de stabilisation vis-à-vis de l'irradiation. La présence de cette phase transitoire instable peut-être due soit à la présence d'une impureté sur le P25 qui est éliminée par irradiation, soit à la transformation par photochimie ou photocatalyse du RB en une espèce stable. Dans le dernier cas, cette espèce formée étant inconnue, il serait difficile alors d'interpréter les résultats obtenus pour cet échantillon.

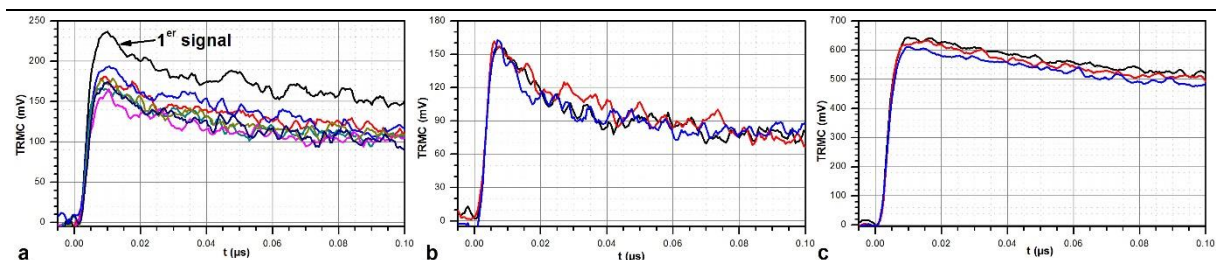


Fig. 101 Signaux TRMC enregistrés consécutivement **(a)** pour RB à 550 nm, **(b)** pour Eb à 530 nm et **(c)** pour N719 à 530 nm.

2.2.b. Signaux TRMC sous lumière visible

La **Fig. 102** présente les signaux TRMC du P25 pur, des colorants purs et du P25 imprégné par les colorants, enregistrés en excitant à 530 nm. Le P25 n'absorbe pas la lumière à cette longueur d'onde, et on peut voir clairement qu'il ne présente pas de signal en TRMC. Les colorants purs ne présentent pas non plus de signal significatif, bien que ceux-ci absorbent la lumière à ces longueurs d'onde. Cela provient du fait que les états excités des colorants n'ont pas une assez grande durée de vie et/ou sont trop localisés pour donner un signal en TRMC. En revanche en présence de colorant on observe un signal intense au déclin relativement lent, témoignant de la formation de porteurs de charge mobiles à grande durée de vie. Cela montre que seul le système complet P25-colorant peut donner un signal TRMC en excitant en lumière visible et témoigne de l'injection d'électrons d'un état excité du colorant vers la bande de conduction du TiO_2 (schéma **Fig. 109**). Il y a donc sensibilisation du P25 à la lumière visible.

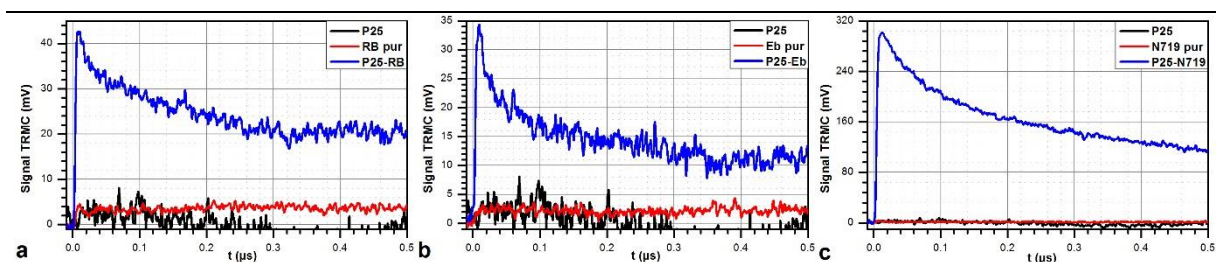


Fig. 102 Signaux TRMC enregistrés à 530 nm pour le P25 pur, pour les colorants purs et pour le P25 imprégné de colorants **(a)** RB, **(b)** Eb et **(c)** N719.

Sur la **Fig. 103**, on observe que le signal TRMC du P25-N719 à 530 nm est environ 8 fois plus intense que ceux de P25-RB et de P25-Eb. Une telle différence ne peut pas être due qu'à l'incertitude expérimentale. Cela n'est probablement pas dû à une modification de la sensibilité micro-onde du matériau, puisque seule une faible quantité de colorant est

placée en surface du P25. La différence d'intensité s'explique donc probablement par le nombre d'électrons injecté dans le TiO_2 : le N719 constitue probablement un bien meilleur sensibilisateur du P25 que les deux autres composés.

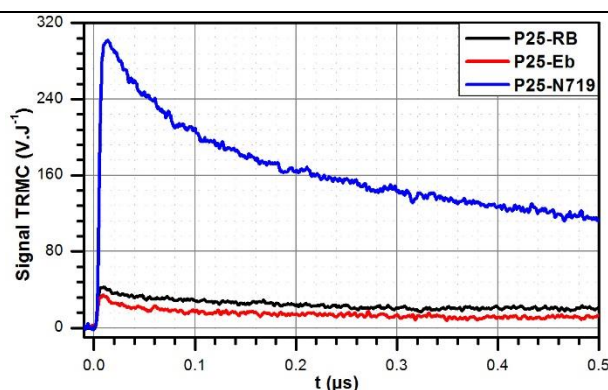


Fig. 103 Signaux TRMC du P25 imprégné de colorants enregistrés en excitant à 530 nm

2.2.c. Signaux TRMC sous lumière UV

Les signaux TRMC des mêmes échantillons enregistrés en excitant à 355 nm (**Fig. 104**) montrent beaucoup moins de différence au niveau de l'intensité maximale des échantillons, sans doute parce que le signal est majoritairement dû à l'excitation directe du P25. En revanche une grande différence est observée dans le déclin des signaux. Par rapport au P25 seul, le déclin du signal TRMC des échantillons imprégnés est plus lent dans les premières cent nanosecondes, puis plus rapide après quelques μs . Cet effet qui est bien plus marqué pour le P25-N719 est en concordance avec une précédente étude sur le même P25 [77]. Cet effet peut s'expliquer par la capture des charges par les colorants qui favoriserait dans un premier temps la séparation de charges au sein du P25. Les porteurs de charge dans le colorant étant situés à un niveau intermédiaire entre la bande de conduction et la bande de valence du P25, ceux-ci favoriseraient par la suite leur relaxation. Les colorants agiraient donc à long terme comme des centres de recombinaison (ce qui correspond à l'étape 5 de la **Fig. 109**).

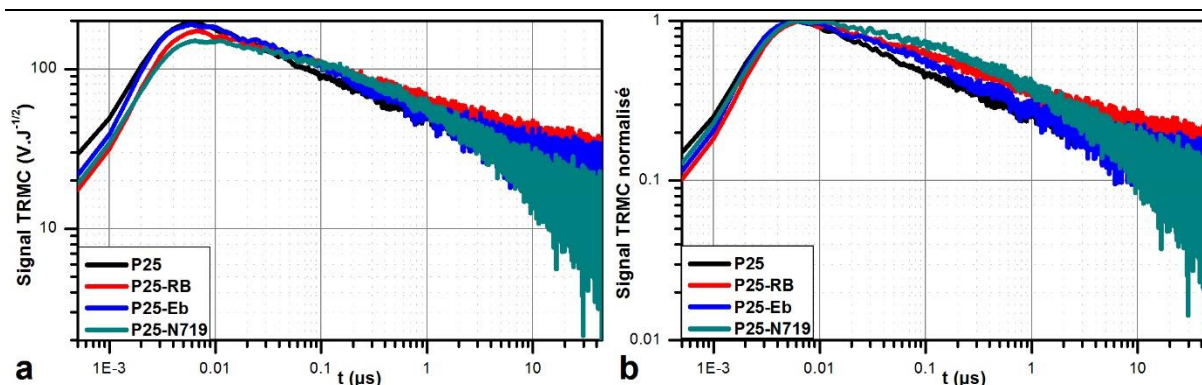


Fig. 104 Signaux TRMC du P25 seul et imprégné de colorants enregistrés en excitant à 355 nm, non normalisés (a) et normalisés (b)

2.2.d. Influence de la densité d'énergie d'excitation

Le signal TRMC pour chaque échantillon modifié a été enregistré en faisant varier la densité d'énergie d'excitation à une longueur d'onde fixe. La **Fig. 105** présente les résultats obtenus pour deux séries de mesures, réalisées sur deux extraits différents. Les signaux TRMC normalisés pour chaque échantillon et pour chaque énergie d'excitation sont d'abord représentés (**Fig. 105a, b et c**). Les signaux sont réalisés en excitant à 530 nm pour P25-Eb et P25-N719 et à 550 nm pour P25-RB. En raison de l'important bruit de certains signaux, un filtre par tri de données a été appliqué avant de normaliser les signaux. Le maximum du signal, I_{max} (obtenu sans filtrage du signal) est également représenté en fonction de l'énergie d'excitation, E (**Fig. 105d, e et f**). Ce résultat est représenté pour deux séries de mesures.

Les signaux TRMC normalisés se superposent très bien pour les trois échantillons de P25 modifiés. Le déclin du signal et donc le processus de relaxation des électrons est indépendant de E dans la gamme de travail et aux longueurs d'onde d'excitation employées. Deux comportements se distinguent pour I_{max} : il croît soit linéairement en fonction de E (pour P25-RB et P25-Eb), soit de manière sous-linéaire (P25-N719). Un ajustement des courbes suivant la loi générale $I_{max} = a.E^b$ a été réalisée. Dans les cas de P25-RB et P25-Eb, la relation cherchée est linéaire (b fixé à 1) et dans le cas P25-N719, la relation doit être sous linéaire (b inférieur à 1). Les résultats sont consignés **Table 10**. Pour chaque série de mesure, l'une d'elle donne un ajustement plus satisfaisant (valeur de R^2 plus proche de 1). Notamment dans le cas de P25-N719, la première série de mesure donne un résultat très satisfaisant avec une loi d'évolution en racine carrée de E . Ce résultat est cohérent avec de précédentes observations expérimentales [78]. Dans cette étude, il a été établi que le caractère linéaire ou non du régime est fonction du nombre de porteurs de charge créés. La différence de comportement peut s'expliquer par le nombre d'électrons injectés dans la bande de conduction du TiO_2 : il est relativement faible dans le cas de P25-RB et P25-Eb et élevé dans le cas de P25-N719.

Le mécanisme d'injection d'électrons est limité par trois processus : l'absorption du colorant et la création des charges, la diffusion des charges vers le TiO_2 et le transfert de charges interfacial. L'absorbance n'est probablement pas le facteur limitant puisque les spectres de DRS enregistrés dans les mêmes conditions montrent que l'absorbance du P25-RB et P25-Eb est légèrement supérieure à celle du P25-N719 dans le visible (voir **Fig. 99**). La diffusion ou le transfert de charge sont donc les probables processus limitants l'injection d'électrons. Il est possible que la relaxation directe des électrons absorbés ou que d'autres processus chimiques (réaction avec l'oxygène) limitent la durée de vie des états excités du colorant et donc la diffusion de charges vers le TiO_2 . Ce résultat confirme donc que le N719 est plus efficace dans l'injection d'électrons que les deux autres colorants.

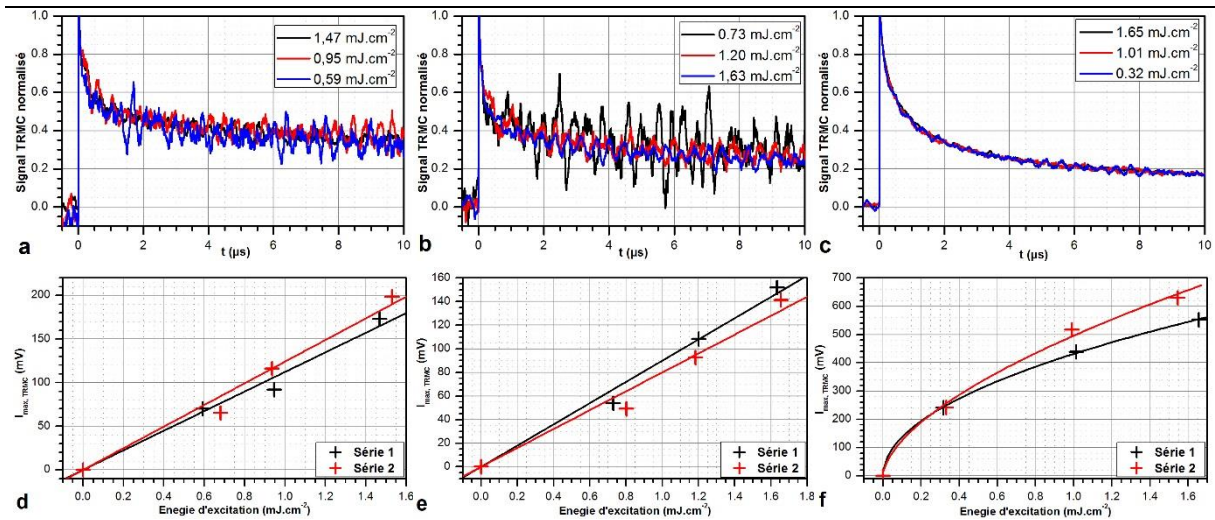


Fig. 105 Signaux TRMC normalisés obtenus à différentes énergies d'excitations pour **(a)** P25-RB excité à 550 nm, **(b)** P25-Eb excité à 530 nm et **(c)** P25-N719 excité à 530 nm. Ces courbes sont présentées après avoir effectué un lissage préalable. Intensité maximum du signal TRMC, I_{max} , en fonction de l'énergie d'excitation obtenue dans les mêmes conditions **(d)** pour le P25-RB, **(e)** pour le P25-Eb et **(f)** pour le P25-N719 à 530 nm. Pour ces dernières, les points expérimentaux ainsi que les courbes d'ajustement sont représentés.

Echantillon		<i>a</i>	<i>b</i>	R^2
P25-RB	Série 1	112 V.J ⁻¹	1	0,9911
	Série 2	124 V.J ⁻¹	1	0,9895
P25-Eb	Série 1	90 V.J ⁻¹	1	0,9943
	Série 2	80 V.J ⁻¹	1	0,9868
P25-N719	Série 1	431 mV.mJ ^{-1/2}	0,50	0,9987
	Série 2	496 mV.mJ ^{-1/2}	0,60	0,9756

Table 10. Tableau récapitulatif des paramètres d'ajustements des courbes expérimentales représentant le maximum du signal TRMC (I_{max} , en mV) en fonction de la densité énergie d'excitation (E , en mJ.cm⁻²). La loi d'ajustement est en $a.E^b$. R^2 est le coefficient de corrélation des ajustements obtenus.

2.2.e. Influence de la longueur d'onde d'excitation

Les signaux TRMC enregistrés à 355 nm et 530 nm du P25 imprégné de colorant ne montrent pas de grande différence dans le déclin des signaux de P25-RB et P25-Eb (**Fig. 106**). En revanche une nette différence de déclin est observée dans le cas du P25-N719 : il est à peu près similaire dans les 100 premières nanosecondes, et devient ensuite beaucoup plus rapide en excitant à 530 nm plutôt qu'en excitant à 355 nm.

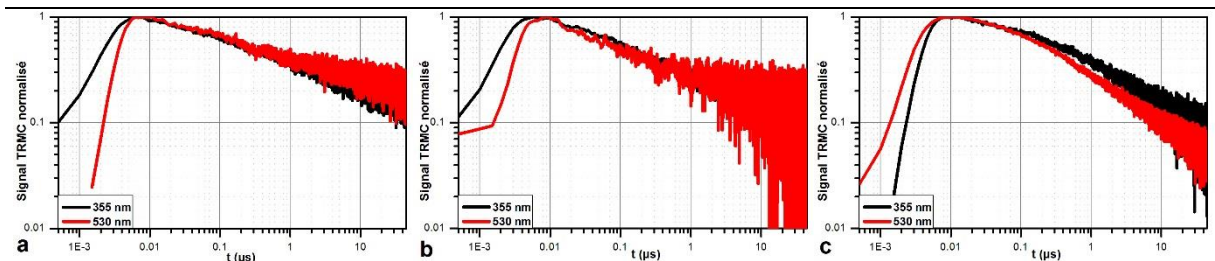


Fig. 106 Signaux TRMC normalisés enregistrés à 355 nm (noir) et 530 nm (rouge) des échantillons de P25 imprégnés de colorants. **(a)** P25-RB, **(b)** P25-Eb et **(c)** P25-N719.

Ces résultats montrent qu'il y a une réelle interaction entre le TiO_2 et le colorant, et que celle-ci influence grandement la dynamique des porteurs de charge dans les semi-conducteurs. Les déclin normalisés étant similaires à 355 nm et à 530 nm dans le cas de P25-RB et P25-Eb, on en déduit que le mécanisme de déclin des électrons est identique quelle que soit la longueur d'onde d'excitation, bien que le mode de création des électrons libres soit différent. Pour expliquer ce phénomène, il a été proposé que la relaxation des électrons dans le TiO_2 n'est pas une propriété locale, mais globale du matériau et serait ainsi indépendante des effets de surface ou de la voie de création des électrons mobiles [78],[110]. Cependant cette explication ne semble pas totalement satisfaisante dans le cas du P25-N719. Si la cinétique de déclin des électrons est identique pour les deux premiers échantillons, cela signifie que le mode de relaxation des électrons est commun aux deux longueurs d'onde d'excitation. Cela exclut donc la recombinaison directe de paires électron-trou, qui ne peut *a priori* avoir lieu qu'en excitant sous lumière UV. Or les deux modes communs de relaxation sont la désexcitation par piégeage (vers les pièges profonds) et la relaxation bande de valence/état fondamental du colorant, qui seraient donc les voies dominantes dans le déclin des électrons (*processus 4 et 5 sur le schéma Fig. 109*). Dans ce cas, la vitesse de relaxation pour les deux processus serait proportionnelle au nombre d'électrons libres dans le TiO_2 et au nombre de sites libres. Dans le cas du P25-N719, le nombre d'électrons libres créés est *a priori* supérieur en excitant dans le visible que dans l'UV, il en est donc de même pour le nombre de sites libres créés sur le N719, ce qui favorise la recombinaison électron libre/site libre du colorant. Ainsi la relaxation des électrons doit être plus rapide dans le cas du P25-N719 excité dans le visible.

Pour étendre cette étude, les signaux TRMC de chacun des échantillons ont été enregistrés à différentes longueurs d'onde. L'intensité du signal TRMC étant relativement peu reproductible d'un extrait à l'autre, il était indispensable de travailler sur un même extrait pour réaliser cette étude. Les échantillons de P25-RB et P25-Eb étant relativement peu stables vis-à-vis de l'irradiation, essentiellement des longueurs d'onde du visible ont été balayées (entre 500 et 600 nm) pour ces échantillons. Le P25-N719 étant très stable, une plus large gamme de longueur d'onde a été étudiée pour cet échantillon.

Les rapports entre les valeurs des intensités des signaux à 40 ns et le maximum d'intensité du signal ($I_{40\text{ns}}/I_{\text{max}}$) et entre les valeurs à 4 μs et 40 ns ($I_{4\mu\text{s}}/I_{40\text{ns}}$) en fonction de la longueur d'onde sont présentés **Fig. 107**. Pour tous les échantillons, les rapports des déclin restent proches pour toutes les longueurs d'onde. Dans les cas de P25-RB et P25-Eb, le rapport $I_{40\text{ns}}/I_{\text{max}}$ a tendance à diminuer de 310 à 450 nm puis à augmenter de 450 à 600 nm. Les rapports $I_{4\mu\text{s}}/I_{40\text{ns}}$ restent à peu près constants dans l'UV alors qu'ils ont tendance à augmenter dans le visible, entre 500 et 600 nm. Cependant, la faible intensité des signaux obtenus à certaines longueurs d'onde rend l'incertitude sur la détermination de ces rapports élevée, il est donc difficile de dire si cette tendance observée est réelle ou simplement due aux incertitudes de mesures. Dans le cas de P25-N719, le rapport $I_{40\text{ns}}/I_{\text{max}}$ a tendance à rester constant alors que le rapport $I_{4\mu\text{s}}/I_{40\text{ns}}$ tend à diminuer jusqu'à 450 nm et à rester constant au-delà. Dans ce cas, les signaux semblent suffisamment intenses pour écarter les erreurs dues aux incertitudes de mesures. Ce changement de comportement avec la longueur d'onde peut être attribué au changement de mode de création d'électrons libres dans le TiO_2 en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Il semble que cela ne

soit pas dû au nombre de photons absorbés par les échantillons (courbe bleu sur la **Fig. 107**), puisqu'il n'y a pas de corrélation claire entre le nombre de photons absorbés (important dans le visible) et les variations des rapports I_{40ns}/I_{max} et $I_{40\mu s}/I_{40ns}$. Pour P25-N719, I_{40ns}/I_{max} est globalement plus élevé et $I_{40\mu s}/I_{40ns}$ globalement plus faible que pour les deux autres échantillons. Il y a donc pour chaque échantillon un comportement différent en fonction de la longueur d'onde.

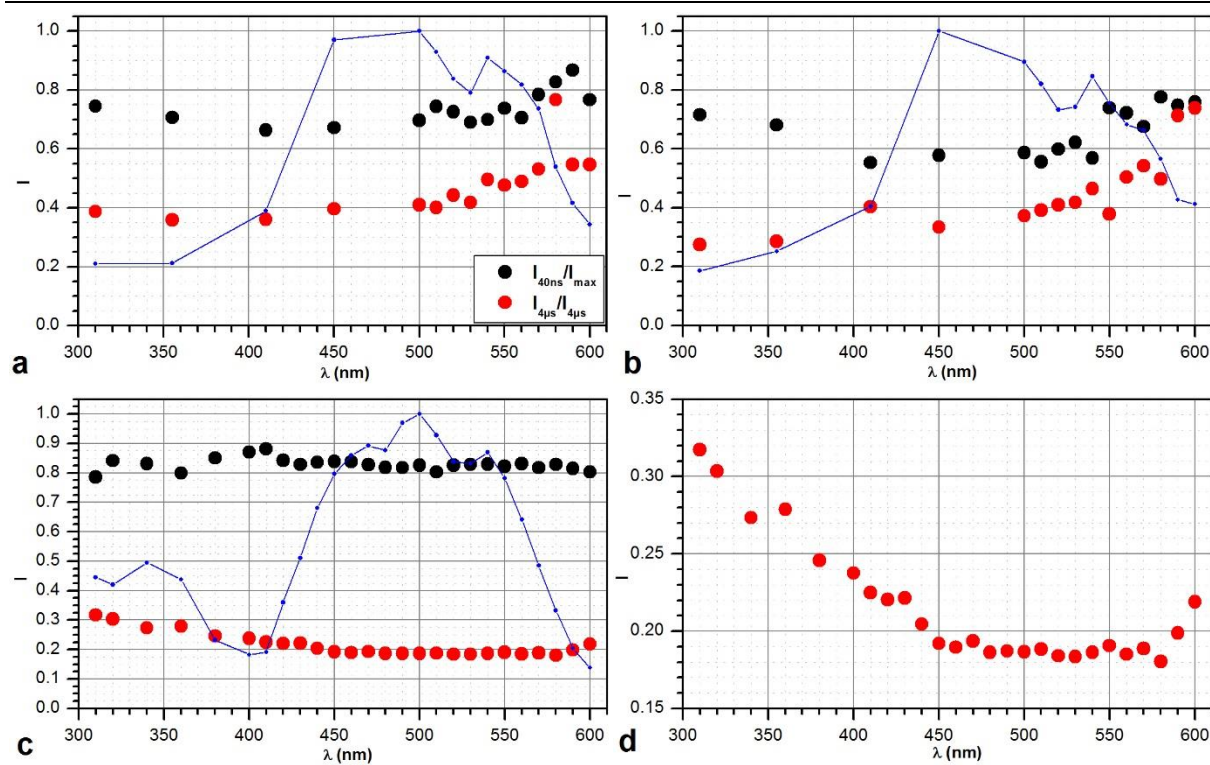


Fig. 107. Rapports I_{40ns}/I_{max} (en noir) et $I_{4\mu s}/I_{40ns}$ (en rouge) des signaux TRMC en fonction de la longueur d'onde d'excitation. **(a)** P25-RB, **(b)** P25-Eb, **(c)** P25-N719, pour lequel la courbe $I_{4\mu s}/I_{40ns}$ est représentée en **(d)** à une échelle ajustée pour mieux visualiser ses variations. Le spectre représentant le nombre de photons absorbés (normalisé) est représenté en bleu.

Le maximum du signal TRMC en fonction de la longueur d'onde d'excitation, λ , est représenté **Fig. 108**. Dans le cas de P25-RB et P25-Eb, seule la partie visible du spectre « d'action » est représentée, où I_{max} est divisé par le nombre de photons envoyés sur l'échantillon. Dans le cas de P25-N719, le spectre est représenté sur toute la gamme de longueurs d'ondes étudiée. Comme il a été montré, il existe une dépendance de I_{max} en racine de E , donc du nombre de photons n_{hv} envoyés sur l'échantillon. Le rapport I_{max}^2/n_{hv} en fonction de λ a été représenté. Les trois spectres d'action ainsi obtenus sont censés ne dépendre que de l'absorbance des matériaux (les spectres de DRS sont représentés en rouge sur les courbes **Fig. 108**). Il est clair que les spectres d'action ainsi obtenus ne coïncident pas avec les spectres d'absorbance des matériaux. Dans les cas de P25-RB et P25-Eb, I_{max}/n_{hv} décroît lorsque λ augmente. Dans le cas de P25-N719, I_{max}^2/n_{hv} a plutôt tendance à croître avec la longueur d'onde, et à rester constant dans le visible entre 470 et 560 nm environ, ressemblant à un phénomène de saturation. Notons que dans le cas où I_{max}/n_{hv} serait représenté en fonction de λ , le spectre d'action serait maximal à 400 nm et le spectre obtenu ne suivrait pas non plus l'allure du spectre d'absorption. Ce résultat

semble contraire avec de précédentes études où le spectre d'« action » semblait suivre le spectre d'atténuation du composé [98],[99],[102], en appliquant une éventuelle correction due à la création directe de porteurs de charge dans le TiO_2 . Ici, le signal TRMC du P25 seul est quasi-nul dans le visible donc la contribution de l'excitation directe du P25 au signal dans le visible semble improbable. Il semble aussi assez peu probable que le spectre d'absorbance diffère grandement du spectre d'atténuation. L'explication de la non ressemblance entre les spectres d'action et les spectres d'absorption peut venir de la présence d'autres phénomènes concurrents à l'injection de charge (comme le retour à l'état fondamental où la réaction avec le dioxygène de l'air). Dans le cas de P25-N719, il se peut également que l'injection d'électrons soit « saturée » en raison du trop grand nombre de photons absorbés, et que le ratio injection d'électron/recombinaisons à l'interface atteigne une valeur limite dans les longueurs d'ondes visibles où l'absorption est très forte. Au final, il apparaît encore une fois que les propriétés de génération de porteurs de charge du matériau ne dépendent pas uniquement de l'absorbance du matériau mais plusieurs facteurs complexes. Il est cependant à noter que les conditions d'expérience de TRMC diffèrent par certains points des conditions d'expérience en photocatalyse où le flux d'irradiation est continu mais beaucoup moins intense. Il se peut que les conditions optimales de génération de porteurs de charge par un laser pulsé diffèrent de celles d'une lampe ou de la lumière naturelle.

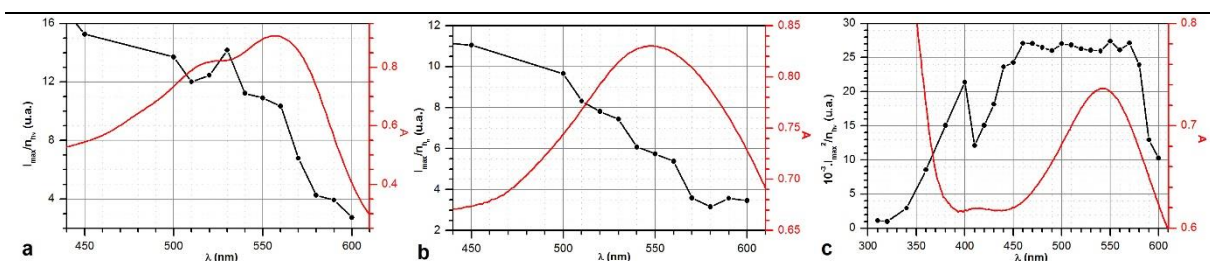


Fig. 108. Spectres « d'action » de TRMC des échantillons de P25 modifié : I_{\max}/n_{hv} pour (a) P25-RB, (b) P25-Eb et (c) $I_{\max}/n_{hv}^{1/2}$ pour P25-N719. En rouge sont représentés les spectres d'absorbance des composés.

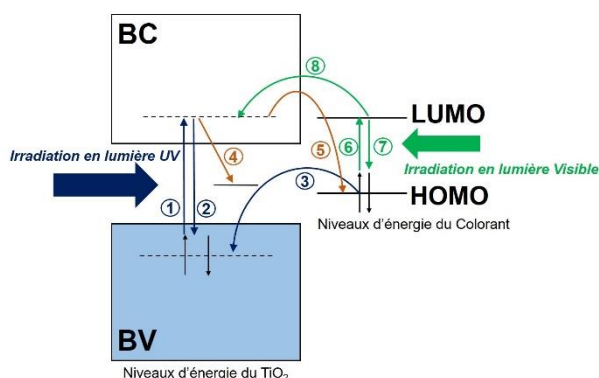
3. Bilan

Dans ces expériences, nous avons imprégné du P25 par trois colorants différents et sensibilisé le TiO_2 à la lumière visible. Il semble que l'Eb soit chimiquement altéré lors de l'imprégnation par le TiO_2 . Les résultats en TRMC montrent clairement un changement dans la dynamique des porteurs de charge par rapport au P25 seul, traduisant une interaction P25-colorant. La modification permet l'observation d'un signal sous lumière visible provenant de l'injection d'électrons du colorant excité vers le métal. Une modification du déclin du signal est aussi observée dans le visible comme dans l'UV, cela démontre une forte interaction entre le P25 et les molécules adsorbées à sa surface. Une explication probable des observations est que le colorant peut se comporter alternativement comme un injecteur d'électrons, un séparateur de charge ou comme un centre de recombinaison. On observe également deux tendances suivant le colorant adsorbé. Dans le cas de P25-RB et P25-Eb, l'injection de charge est relativement peu efficace et l'influence sur le déclin du signal semble assez minime, bien que visible. Ce comportement doit probablement se rapprocher de celui de certains polluants modèles en

photocatalyse (comme la rhodamine b) lorsque ceux-ci sont adsorbés sur le TiO_2 , ou de celui des nanoparticules métalliques déposées sur le TiO_2 , dont la quantité déposée sur le TiO_2 et les effets observés en TRMC sont généralement assez faibles. Le cas du P25-N719 correspond au cas des cellules photovoltaïques, pour lesquelles l'interaction TiO_2 -colorant semble forte et l'injection de charges semble assez efficace.

L'ensemble des interactions envisagées est résumé sur le schéma **Fig. 109**. Le mécanisme est *a priori* différent lorsque l'on irradie dans l'UV ou le visible. En irradiant dans l'UV, le TiO_2 est directement excité, provoquant des transitions électroniques de la BV vers la BC (1). Les électrons libres peuvent alors se recombinaison directement avec les trous (2). Cependant les trous dans la BV peuvent également se recombinaison avec les électrons de l'orbitale HOMO du colorant (3), laissant une lacune en électron dans celle-ci. Les électrons libres de la BC peuvent alors se relaxer vers les orbitales HOMO vacantes (4). En irradiant par de la lumière visible, le colorant est excité, faisant passer un électron de l'orbitale HOMO vers la LUMO (5), cet état peut se désexciter directement (6) ou bien l'électron excité peut être injecté de la LUMO vers la BC du TiO_2 . Le colorant peut se comporter comme un injecteur d'électrons via le processus (7), comme un centre de recombinaison via le processus (4) ou comme un séparateur de charge via le processus (3).

Il est à noter que les interactions dépendent de la position des niveaux d'énergie relative entre le TiO_2 et le colorant. Compte tenu de l'étalement des spectres de DRS, d'autres niveaux électroniques d'énergie du colorant sont probablement impliqués dans le processus. Ce schéma simplifié ne prend pas non plus en compte les phénomènes de diffusion des charges au sein du colorant, ou de l'interaction des charges générées avec le milieu extérieur (avec le dioxygène notamment). Ces autres processus peuvent également avoir une efficacité dépendante de la longueur d'onde d'excitation, ce qui expliquerait que l'injection de charges en fonction de la longueur d'onde ne suive pas exactement le spectre d'absorbance. Au final, les résultats de TRMC montrent l'importante et complexe interaction entre le TiO_2 et les colorants ou toute autre espèce présente en sa surface. Cela montre aussi l'importance des effets de surface sur la dynamique des porteurs de charge.



- 1 : Passage d'électron de la BV à la BC par absorption d'un photon UV
- 2 : Recombinaison directe de paire électron-trou
- 3 : Recombinaison entre un électron de l'HOMO du colorant et un trou de la BV
- 4 : Relaxation par piégeage
- 5 : Transfert d'électron de la BC du TiO_2 vers l'HOMO du colorant lacunaire en électron
- 6 : Excitation du colorant par absorption de photon visible
- 7 : Désexcitation directe du colorant
- 8 : injection d'électron de la LUMO du colorant vers la BC du TiO_2

Fig. 109. Schéma des interactions possibles entre un colorant et le TiO_2 , sous irradiation UV ou Visible. Les processus 1 à 3 (en violet) n'ont lieu *a priori* qu'en excitant en lumière UV. Les processus 6 à 7 n'ont lieu *a priori* que sous lumière visible et les processus 4 et 5 (en orange) sont envisageables pour les deux types d'excitation.

4. Annexe

4.1. Quantification de la quantité de colorant adsorbé sur le TiO_2

En connaissant la masse pesée d'échantillon au départ, m_p , le volume de solution choisi V_{sol} , et en négligeant la variation de volume après dissolution du colorant, on peut estimer la quantité de colorant adsorbé sur le TiO_2 , sachant que :

$$m_p = m_{\text{TiO}_2} + m_{col}$$

Où m_{TiO_2} est la contribution du TiO_2 à la masse pesée, et m_{col} celle du colorant. Soit :

$$m_{\text{TiO}_2} = m_p - m_{col}$$

et :

$$m_{col} = C_{mes} \times V_{sol} \times M_{colorant}$$

Avec $M_{colorant}$ la masse molaire du colorant. D'où :

$$\frac{m_{colorant}}{m_{\text{TiO}_2}} = \frac{C_{mes} \times V_{sol} \times M_{colorant}}{(m_p - C_{mes} \times V_{sol} \times M_{colorant})}$$

Finalement :

$$\frac{m_{colorant}}{m_{\text{TiO}_2}} = \frac{1}{\left(\frac{m_{pesée}}{C_{mes} \times V_{sol} \times M_{colorant}} - 1 \right)}$$

Ce calcul nous donne la masse de colorant adsorbée par gramme de TiO_2 . Il est également possible d'évaluer le nombre de molécules de colorant adsorbé par particule de P25, en considérant des particules sphériques de 25 nm de diamètre en moyenne (mesuré expérimentalement par cliché MET) et une masse volumique de 4 pour le P25 (densité proche de celle de l'anatase et du rutile). La masse moyenne d'une particule est de :

$$m_{part} = \rho \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 = 3,27 \cdot 10^{-17} \text{ g}$$

où ρ est la masse volumique du P25 et r le rayon d'une particule. Cela donne une masse de particule de $3,27 \cdot 10^{-17}$ g. Le nombre de particules par gramme de P25 est donc de :

$$N_{part} = \frac{1}{m_{part}}$$

Soit $3,06 \cdot 10^{16}$ particules par gramme de P25. Le nombre de molécule adsorbé par gramme de P25 est de :

$$N_{col} = \frac{\left(\frac{m_{col}}{m_{TiO_2}}\right) \times N_A}{M_{col}}$$

où N_A est le nombre d'Avogadro.

Finalement le nombre de molécules de colorant par particule de TiO_2 vaut :

$$\frac{N_{col}}{N_{part}}$$

Étude par TRMC de TiO_2 sous différentes atmosphères

Les effets de surface dans la dynamique des porteurs de charge sont censés se manifester notamment par l'interaction entre le semi-conducteur et son proche environnement extérieur, c'est-à-dire le milieu dans lequel celui-ci se situe. En photocatalyse, il s'agit généralement de l'air ou de l'eau.

Pour étudier ces effets par TRMC, une cellule spéciale a été développée et décrite dans une partie précédente. Elle permet de travailler en TRMC en milieu hermétique et étanche sous un flux de gaz continu, donc sous différentes atmosphères. Les résultats obtenus seraient donc directement comparables avec des études de photocatalyse pour la purification de l'air. Ici il s'agira plutôt de dégager un comportement global des matériaux en fonction de l'atmosphère et d'établir des propriétés intrinsèques à celui-ci vis-à-vis de la dynamique des porteurs de charge, qui pourront ensuite être envisagés dans le contexte de la photocatalyse réalisée dans l'eau.

L'étude ici a principalement consistée à étudier le P25 en TRMC, excité à 355 nm, dans la cellule fermée hermétiquement sous différents flux de gaz successifs : le diazote, l'argon, le dioxygène et le protoxyde d'azote. Les deux premiers sont plutôt inertes vis-à-vis de l'oxydo-réduction, alors que le dioxygène et le protoxyde d'azote sont plutôt des oxydants puissants, donc des capteurs d'électrons.

1. Expériences

1.1. P25 sous différentes atmosphères

Le principe de l'étude consiste à travailler sur un échantillon sous différents flux de gaz successifs en réalisant des cycles de flux de gaz, tout en enregistrant le signal TRMC.

Le P25 est placé dans la cellule de TRMC. Le signal est d'abord enregistré avec la cellule ouverte comme témoin. Elle est ensuite fermée et un nouveau signal TRMC est enregistré, servant de signal référence (atmosphère air). Un flux de gaz continu et uniforme est ensuite envoyé dans la cellule. Le signal TRMC est ensuite enregistré juste après la mise en place du flux, puis quelques minutes après et encore quelques minutes après, jusqu'à ce que le signal devienne stable. Un flux de gaz différent est ensuite mis en place dans la

cellule, et la même procédure d'enregistrement est suivie. Ces opérations sont répétées ainsi pour plusieurs gaz, en réalisant plusieurs cycles pour chaque gaz. À la fin des opérations, la cellule est ré-ouverte et le signal TRMC du P25 est enregistré à nouveau. Ce mode opératoire a été répété plusieurs fois sur plusieurs extraits de P25, en changeant l'ordre des gaz employés. Les gaz employés sont principalement le dioxygène O_2 et le diazote N_2 . L'argon Ar et le protoxyde d'azote N_2O ont également été employés lors de certaines expériences.

1.2. Autres études

D'autres séries d'études ont été réalisées en complément des précédentes.

i. Comportement du P25 sous azote

Le signal TRMC du P25 sous flux d'azote a été enregistré à différentes longueurs d'onde et différentes énergies pour comparer avec le comportement du P25 sous atmosphère standard.

ii. Autres échantillons de TiO_2 étudiés

Le même type d'étude a été réalisé avec le P25 imprégné par du N719, en utilisant simplement O_2 et N_2 comme gaz.

Les mêmes expériences ont été réalisées avec le TiO_2 PC50 qui est une anatase pure et sur un TiO_2 rutile pur commercial (Adrich). Les échantillons ayant une phase pure et une durée de vie des porteurs de charge différente de celle du P25, il se peut que l'on observe différents comportements sous différentes atmosphères.

2. Résultats et discussion

2.1. P25 sous différentes atmosphères

Avant d'analyser en détail les signaux TRMC obtenus, plusieurs remarques sur les observations expérimentales doivent être faites :

- les signaux TRMC sont très reproductibles juste après avoir mis le flux de gaz et après plusieurs minutes, voire même plusieurs dizaines de minutes. Il semble donc qu'aucun signal transitoire ne soit observable et que l'établissement de l'atmosphère gazeuse dans la cellule soit presque instantané,
- lorsque, au cours des cycles, un même gaz est envoyé plusieurs fois dans la cellule, le signal TRMC se reproduit pour ce gaz. Le signal TRMC semble donc caractéristique d'un gaz,
- lorsque le flux de gaz est arrêté mais que la cellule reste fermée (le gaz est alors immobile), le signal TRMC n'est pas modifié par rapport au cas où le gaz est mobile,
- le signal n'est pas non plus modifié par une augmentation ou une diminution du débit de gaz,

- après ré-ouverture de la cellule, le signal TRMC du P25 redevient identique au signal enregistré avant les expériences. Les modifications observées sont donc réversibles et bien attribuables à la présence d'atmosphères différentes (**Fig. 110**).

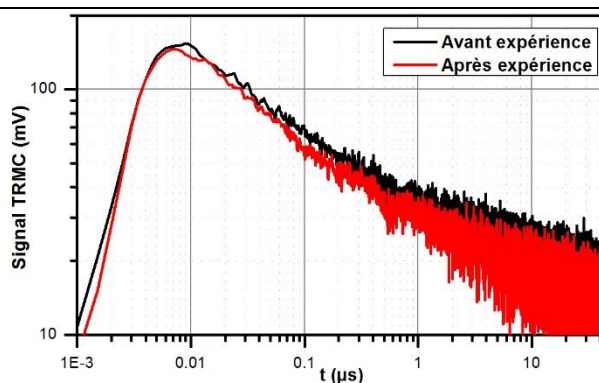


Fig. 110 Signaux TRMC du P25 témoin enregistrés lorsque la cellule est encore ouverte, avant et après l'enregistrement des signaux sous atmosphère.

Les résultats des signaux TRMC dans la cellule montrent clairement une influence sur le déclin du signal TRMC (**Fig. 111**).

L'étude montre que, dans le cas des gaz utilisés, le déclin du signal est globalement accéléré par rapport à celui du P25 dans l'air. L'effet observé est très similaire pour le N_2 , Ar et N_2O , il est beaucoup plus marqué dans le cas de O_2 . I_{max} diminue légèrement en présence d'un flux de gaz. Les signaux TRMC normalisés représentés sur une courte échelle de temps (**Fig. 111b**) montrent que dans les 50 premières nanosecondes, les signaux TRMC du P25 sous air ou sous O_2 coïncident, ensuite le signal TRMC sous O_2 décroît plus rapidement. En revanche les signaux TRMC en présence des autres gaz semblent décroître plus lentement que dans l'air dans les premiers temps, pour finalement être plus rapides à long terme. Les rapports des valeurs des signaux I_{40ns}/I_{max} et $I_{4\mu s}/I_{40ns}$ sont donnés **Table 11**. Les valeurs confirment qu'en présence d' O_2 le déclin est principalement affecté sur le long terme, alors qu'avec les autres gaz il est plus lent aux temps courts et plus rapide aux temps longs par rapport à l'air.

Gaz	I_{40ns}/I_{max}	$I_{4\mu s}/I_{40ns}$
Air	0,61	0,32
Ar	0,68	0,25
N_2	0,73	0,22
N_2O	0,68	0,23
O_2	0,59	0,21

Table 11 Rapports des signaux I_{40ns}/I_{max} et $I_{4\mu s}/I_{40ns}$ obtenus pour chacun des gaz.

Il semble donc que le déclin aux temps courts (dû aux recombinaisons du second ordre) n'est pas affecté en présence de dioxygène. Il l'est en revanche aux temps longs, au moment où ont lieu les phénomènes du premier ordre. O_2 perturberait donc peu les recombinaisons de paires électron-trou, mais agirait comme un capteur d'électrons efficace, ce qui se révèle conforme aux mécanismes proposés en photocatalyse [27].

Il est en revanche plus difficile d'interpréter les signaux TRMC en présence des autres gaz. N_2 et Ar sont des gaz inertes, en revanche N_2O est un capteur d'électron important, on s'attend alors à ce que le signal TRMC sous N_2O soit plus proche de celui de O_2 que des deux autres. Dans ce cas, il se peut alors que N_2O ne s'adsorbe pas efficacement à la surface du P25 et donc n'interagit pas autant qu' O_2 avec celui-ci. Une possible explication des résultats observés serait alors que la modification des signaux TRMC observée n'est pas due à la présence d'un gaz particulier, mais plutôt à l'absence de dioxygène. En effet, en l'absence de dioxygène, l'effet de capture des électrons en surface n'a pas lieu. Cela se traduit, dans les premiers temps du déclin, par une disparition des phénomènes du premier ordre au déclin, donc à un déclin légèrement plus lent. En revanche, à long terme, l'absence de capture d'électrons en surface fait que plus d'électrons sont disponibles pour se recombinaison avec les trous, ainsi les phénomènes du second ordre continueraient à long terme, ce qui signifie que le déclin du signal sera plus rapide à long terme.

Au final, il semble que parmi les gaz employés, seul le dioxygène ait réellement une influence sur la dynamique des porteurs de charge. La proportion de dioxygène présent dans l'atmosphère va donc influencer sur la durée de vie des porteurs de charge, et il semble qu'il existe une proportion optimale qui maximise la durée de vie des porteurs de charge. Cependant, O_2 entrant directement en jeu dans les processus photocatalytiques, maximiser la durée de vie des porteurs de charge ne serait pas synonyme dans ce cas d'optimisation de l'efficacité en photocatalyse.

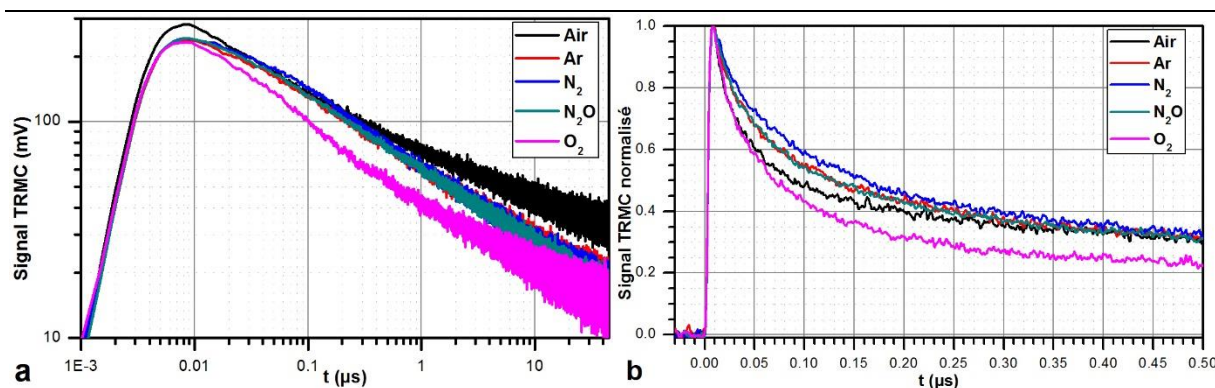


Fig. 111 Signaux TRMC typiques obtenus pour le P25 dans la cellule hermétique sous différentes atmosphères. (a) Signaux à l'échelle logarithmique et (b) signaux normalisés.

2.2. Autres études

En présence de diazote, le déclin du signal est accéléré, mais son intensité maximale est peu affectée, comme le montrent la Fig. 112a. I_{max} en fonction de la densité d'énergie d'excitation E sous azote présente une évolution qui s'ajuste très bien avec une loi en $E^{1/2}$, comme dans le cas du P25 sous air. Cela indique que les processus de dynamique des porteurs de charge à très court terme ne sont pas affectés en l'absence d' O_2 .

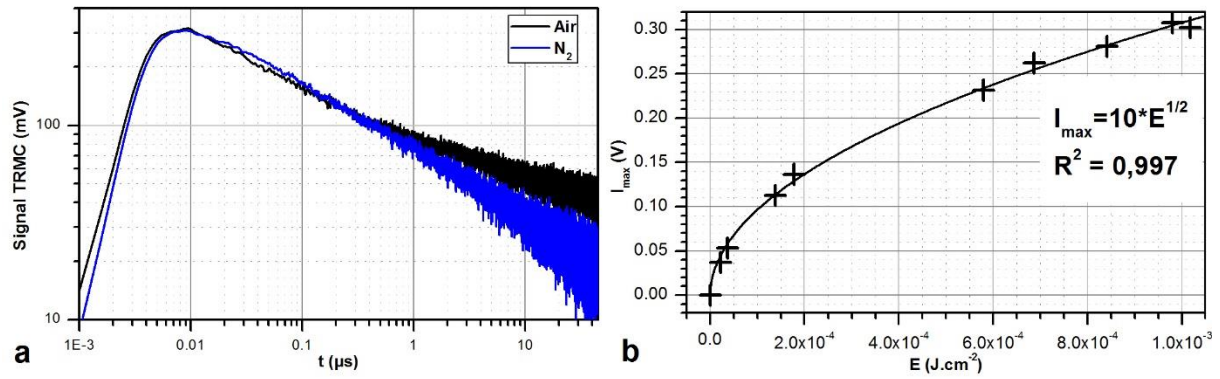


Fig. 112 (a) signal TRMC du P25 obtenu en excitant à 355 nm sous air et sous diazote et (b) évolution de I_{max} en fonction de la densité d'énergie d'excitation, avec courbe d'ajustement représentée en traits pleins.

Le comportement de I_{max} en fonction de la longueur d'onde est similaire dans l'air et sous N_2 , comme le montre la Fig. 113a, qui représente les spectres d'actions normalisés (I_{max}/n_{abs} , noté Φ , en fonction de λ) dans les deux cas. La Fig. 113b montre que les rapports I_{40ns}/I_{max} en fonction de la longueur d'onde d'excitation sont très similaires sous air ou sous diazote. En revanche le rapport $I_{4\mu s}/I_{max}$ sous N_2 suit la même allure que sous air en fonction de λ mais avec des valeurs toujours inférieures. Cela confirme le déclin plus rapide du signal TRMC observé pour le P25 sous diazote, et démontre que, principalement les processus à long terme sont affectés par l'absence d'oxygène.

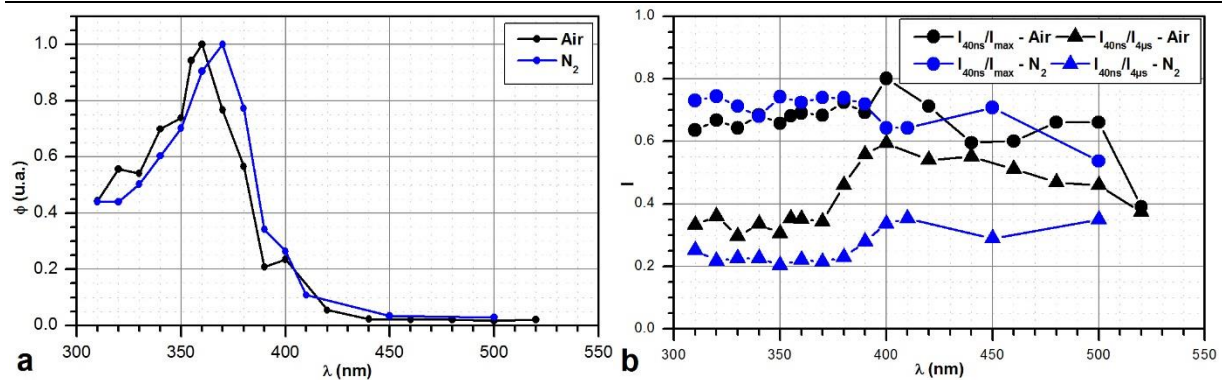


Fig. 113 (a) Spectres d'action obtenus en TRMC pour le P25 sous Air (bleu) et sous N_2 (noir) et (b) rapports I_{40ns}/I_{max} (disques) et $I_{4\mu s}/I_{40ns}$ (triangles) en fonction de la longueur d'onde obtenus pour le P25 sous air (noir) et sous azote (bleu).

La Fig. 114 présente les signaux TRMC normalisés des autres échantillons étudiés sous différentes atmosphères.

Dans le cas du P25-N719 (Fig. 114a), les signaux sont enregistrés en excitant à 530 nm et en présence de N_2 pur ou d' O_2 pur. La durée de vie du signal est allongée par rapport au signal dans l'air. Les rapports I_{40ns}/I_{max} valent 0,90, 0,93 et 0,91 respectivement dans l'air, dans N_2 et dans O_2 , alors que les rapports $I_{4\mu s}/I_{40ns}$ valent 0,27, 0,37 et 0,33. Ces valeurs plus disparates suggèrent que la différence de déclin s'opère plutôt sur les processus à long terme. Ce résultat semble cependant contradictoire avec les observations faites sur le P25 pur, où le signal a tendance à perdre en durée de vie en présence d'un gaz autre que l'air. L'allongement de la durée de vie est légèrement plus long sous N_2 que sous O_2 . Il est à noter également que dans ce cas le signal après expérience n'est pas revenu à sa valeur

d'origine. Ainsi il se peut que l'échantillon ait été altéré au cours de l'expérience, soit chimiquement, sans doute en présence de O_2 susceptible de dégrader le colorant, soit physiquement à cause d'un flux de gaz trop fort qui peut disperser l'échantillon.

Le signal du PC10 (**Fig. 114b**) montre une légère accélération du déclin du signal en présence d'Ar et de N_2O , et des déclin comparables sous O_2 et N_2 , tandis qu'aucun changement notable n'a lieu avec le PC50 (**Fig. 114c**). Dans le cas du rutile, dont le signal est beaucoup plus court, le maximum du signal et le déclin sont identiques dans tous les milieux. Seule une différence a lieu sur le résidu de signal vers 50 ns, où la durée de vie du signal semble un peu plus longue sous O_2 et N_2O que sous air.

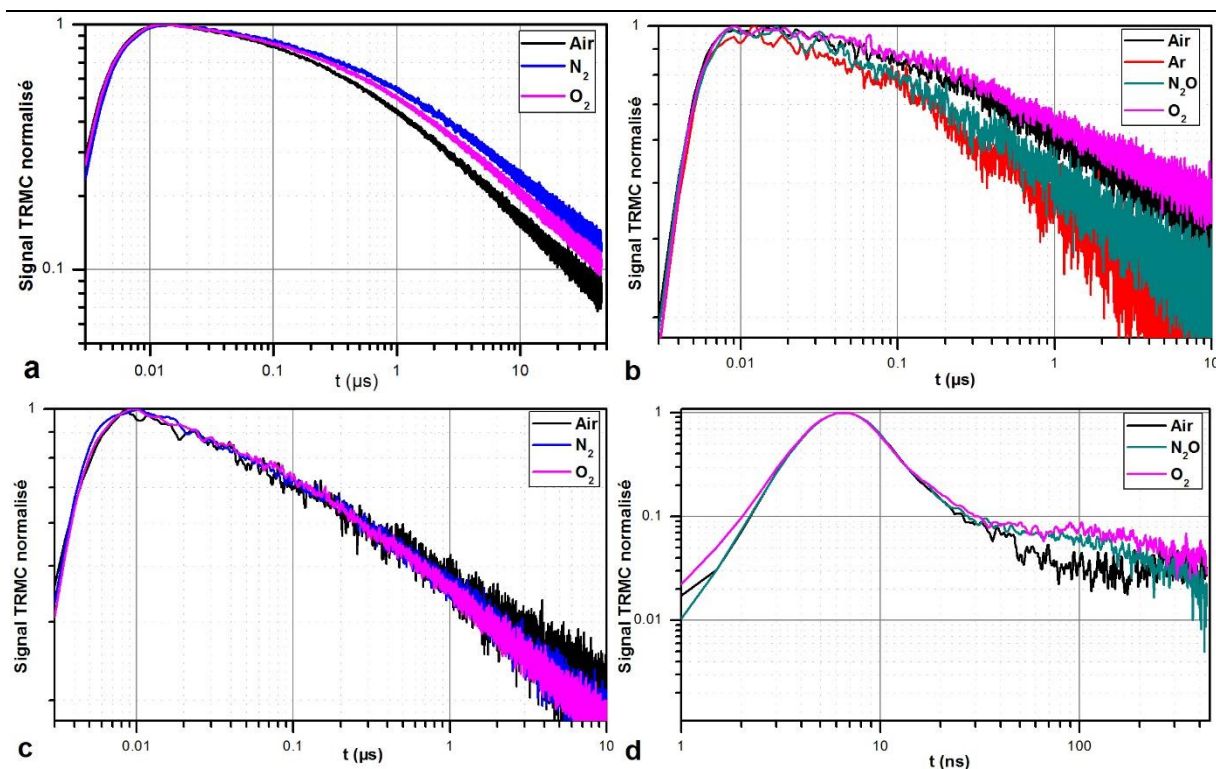


Fig. 114 Signaux TRMC normalisés d'échantillons enregistrés sous différentes atmosphères. **(a)** P25-N719 enregistrés à 530 nm, **(b)** PC10 enregistré à 355 nm, **(c)** PC50 enregistré à 355 nm, **(d)** rutile enregistré à 355 nm.

De grandes différences de comportement vis-à-vis de l'atmosphère sont ainsi observées en fonction de l'échantillon. Plusieurs possibilités peuvent être évoquées : tout d'abord le ratio surface/volume vis-à-vis de la dynamique des porteurs de charge. Il se peut que, pour certains échantillons, les processus de dynamique des porteurs de charge ont principalement lieu à l'intérieur des particules, et non en surface, limitant l'interaction des porteurs de charge avec le milieu extérieur. Il se peut aussi que les niveaux absolus des bandes de valence et de conduction soient plus ou moins favorables à une réaction directe avec l'oxygène (capture d'un électron libre suffisamment énergétique). Il est cependant difficile de distinguer une tendance en fonction de l'atmosphère sur la dynamique des porteurs de charge qui soit indépendante de la nature de l'échantillon.

2.3. Bilan

L'étude du P25 par TRMC sous différentes atmosphères montre clairement une influence de l'atmosphère, et donc du milieu sur la dynamique des porteurs de charge. Les conditions d'expérience et les gaz employés pour l'étude semblent montrer qu'en phase gaz, la dynamique des porteurs de charge est principalement influencée par le taux de dioxygène dans l'atmosphère qui influence le taux de recombinaisons du premier et du second ordre. L'étude montre aussi que, sous diazote (donc en l'absence de dioxygène), les signaux TRMC du P25 sont surtout affectés sur le déclin à long terme du signal. Il est ainsi possible d'envisager un mécanisme, comparable à celui de la photocatalyse illustrant les observations (**Fig. 115**).

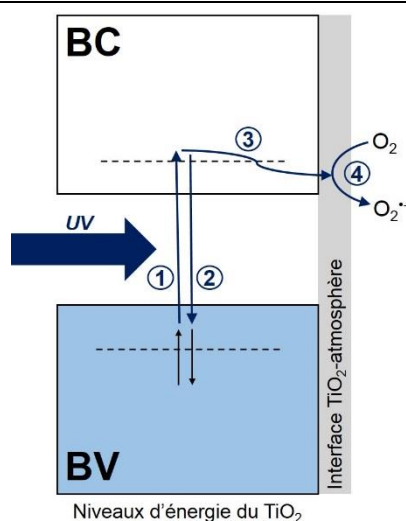


Fig. 115 Schéma des interactions possibles entre le TiO₂ excité et le dioxygène présent dans l'atmosphère. **(1)** : Passage d'électron de la BV à la BC par absorption d'un photon UV **(2)** : recombinaison directe de paires électron-trou, **(3)** : migration de l'électron libre créé en surface **(4)** : capture par le dioxygène. En présence d'un fort taux d'O₂, l'étape **(4)** est favorisée et donc l'étape **(1)** défavorisée et en l'absence d'O₂ c'est l'étape **(2)** qui est favorisée.

L'étude d'autres échantillons donnent des résultats également différents par rapport à celui du P25 et peuvent s'expliquer par l'état de surface ou le rapport recombinaisons de surface/recombinaisons de volume qui varie d'un échantillon à un autre. Le cas du P25-N719 excité dans le visible donne également des résultats différents par rapport au P25 seul excité dans l'UV, mais dans ce cas la modification du déclin des signaux peut être dû à trois interactions différentes : TiO₂-colorant, TiO₂-gaz et colorant-gaz, la dernière interaction donnant probablement lieu à des réactions irréversibles. Il est ainsi beaucoup plus difficile d'interpréter le résultat.

Conclusion du Chapitre V

Dans ce chapitre, les effets de surface sur la dynamique des porteurs de charge ont été analysés au travers de deux études : la première a consisté à imprégner du TiO₂ de colorant, la seconde à travailler en atmosphère contrôlée.

L'étude des colorants imprégnés a montré par spectroscopie que ceux-ci se présentent sous forme agglomérée voire altérée en surface du P25. Il a également été observé par TRMC la sensibilisation du P25 et l'injection d'électrons depuis le colorant excité en lumière visible vers le P25. L'injection est intense dans le cas du N719, et beaucoup moins dans le cas de l'Eb et de la Rb. Le déclin des signaux TRMC est également affecté par la présence de colorant en surface, aussi bien en excitant sous lumière UV que sous lumière visible. Cela démontre que le rôle des colorants peut être multiple en surface des matériaux : ils peuvent à la fois jouer un rôle d'injecteur d'électron, de séparateur de charge et probablement aussi un rôle de centre de recombinaison. Cette étude témoigne donc de l'importance fondamentale des effets de surface sur la dynamique des porteurs de charge.

L'autre étude a montré l'importance de l'atmosphère, donc de l'environnement sur la dynamique des porteurs de charge. L'oxygène en particulier, qui peut s'adsorber en surface et capter les électrons influe grandement sur le déclin des signaux TRMC. Cela montre qu'il existe un environnement optimal pour l'efficacité de la photocatalyse, que ce soit dans l'air ou dans l'eau, et qu'une grande partie des phénomènes associés à la dynamique des porteurs de charge est liée aux interactions du semi-conducteur avec son environnement.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail s'inscrit dans le cadre général de la recherche de méthodes nouvelles, durables, écologiques et économiques pour le traitement des eaux usées. À ces fins la photocatalyse est une méthode prometteuse dans la perspective d'utiliser un jour le soleil comme source de lumière.

La dynamique des porteurs de charge est un des processus fondamentaux associés à la photocatalyse, et l'optimisation de cette méthode passe par une meilleure compréhension des mécanismes associés à l'interaction lumière-semi-conducteur. Ce travail est donc une étude, à travers la méthode *Time Resolved Microwave Conductivity*, de la dynamique des porteurs de charge dans le TiO_2 , un des semi-conducteurs les plus prometteurs pour la photocatalyse.

Dans la première partie de ce travail est présentée la théorie associée à la dynamique des porteurs de charge dans les semi-conducteurs et à l'interaction lumière-semi-conducteur. Celle-ci se base sur l'excitation du matériau par des photons d'énergie supérieure ou égale au gap qui aboutit à la création de paires électron-trou. Celles-ci ont un pouvoir d'oxydo-réduction très important et, si elles peuvent migrer en surface du matériau, peuvent réagir avec les espèces du milieu extérieur, ce qui constitue le principe de la photocatalyse. En particulier, les paires électron-trou générées dans le TiO_2 sont susceptibles d'oxyder totalement les polluants organiques présents dans l'eau et dans l'air.

La seconde partie est consacrée à la présentation de la théorie associée à la TRMC. Celle-ci se base non pas sur les transitions inter-bandes, mais sur les transitions intra-bandes qui peuvent se produire en irradiant un semi-conducteur avec des ondes de plus faibles énergie, telles que les ondes micro-ondes. L'interaction semi-conducteur-micro-onde peut s'expliquer à partir de la théorie de l'électromagnétisme dans les milieux et montre que, pour un échantillon de TiO_2 excité par une faible perturbation, la variation de la puissance des micro-ondes réfléchies par le semi-conducteur par rapport à l'état fondamental est directement proportionnelle à la quantité d'électrons libres qui ont été générés par l'excitation. Le montage expérimental de la TRMC permet à la fois d'exciter par un laser pulsé à la nanoseconde des échantillons de TiO_2 irradiés en continu par des micro-ondes et de mesurer la puissance réfléchie avant et après excitation. Cette méthode permet donc de suivre en temps réel le devenir des électrons libres photo-générés par l'excitation laser. Pour améliorer le montage de TRMC, une cellule spéciale a été développée, permettant à la fois d'améliorer la sensibilité, en travaillant en cavité résonante, mais également d'effectuer des mesures en milieu hermétique, sous atmosphère contrôlée. Les analyses préalables de cette cellule montrent qu'elle donne des résultats reproductibles, avec des incertitudes sur l'intensité des signaux de TRMC de l'ordre de 10%.

Une revue des travaux effectués en TRMC sur le TiO_2 est réalisée dans la troisième partie. Ceux-ci sont étroitement liés aux applications de ce matériau en photocatalyse et pour le développement de cellules solaires. La TRMC permet entre autre de mettre en

avant la différence entre les phases cristallines du TiO_2 , la durée de vie des porteurs de charge dans l'anatase étant généralement supérieure à celle du rutile, sans doute en lien avec sa meilleure activité photocatalytique. La TRMC permet surtout de comparer des matériaux issus de micro-structures proches, issus d'une même méthode de synthèse. Dans ce cas, la TRMC, au travers de la durée de vie des signaux, semble être un outil de caractérisation de la pureté et de la cristallinité des matériaux. Les meilleurs photocatalyseurs s'avèrent être les matériaux offrant le meilleur compromis entre cristallinité (et donc durée de vie des porteurs de charge) et surface spécifique. La TRMC permet aussi d'observer les effets de modification comme le dopage, qui induit des défauts dans la structure des matériaux, donc des centres d'absorption de photon, mais aussi de recombinaison de charges. L'interaction du TiO_2 avec d'autres semi-conducteurs ou des nanoparticules métalliques a aussi pu être observée par TRMC. Dans le premier cas, il est possible d'observer l'injection d'électrons depuis un semi-conducteur excité en lumière visible, donc d'observer la sensibilisation du TiO_2 qui peut avoir des applications dans le développement de cellules solaires. Dans le deuxième cas, il a été principalement observé un effet de capture des électrons dans les nanoparticules métalliques, en lien avec une meilleure séparation de charges favorable à la photocatalyse. L'étude de TiO_2 sensibilisé par des colorants permet d'observer l'injection d'électrons depuis le colorant excité par de la lumière visible vers le TiO_2 . De plus, elle permet de manière assez simple de quantifier le rendement quantique d'injection de charge et la longueur de diffusion des excitons dans le colorant. Ces paramètres permettent d'obtenir des méthodes d'évaluation du rendement de production de courant par les cellules solaires, et d'en améliorer l'efficacité.

La quatrième partie est consacrée à des études diverses de TiO_2 employés en photocatalyse pour la dépollution de l'eau. Sur une première série d'échantillons commerciaux, les paramètres tels que l'énergie et la longueur d'onde d'excitation ont été étudiés. Il apparaît une dépendance sous linéaire de l'intensité du signal TRMC avec l'énergie d'excitation sous lumière UV et une dépendance linéaire en excitant sous lumière visible. Les spectres d'action et de déclins des signaux TRMC révèlent une forte dépendance de la longueur d'onde d'excitation. Le rendement de production d'électrons libres ne suit pas alors le spectre d'absorption des matériaux, ce qui suggère qu'il existe une longueur d'onde optimale pour l'excitation du TiO_2 pour la photocatalyse. On peut distinguer aussi deux régimes de déclins qui semblent correspondre avec deux modes d'excitation du TiO_2 : l'un direct (sous UV), l'autre indirect (sous lumière visible). Dans une autre étude, il a été observé l'influence de nombreux paramètres sur les signaux TRMC, tels que la microstructure, la cristallinité ou le taux d'impureté. Il est ainsi nécessaire d'étudier des échantillons très proches en structure en TRMC. C'est le cas du TiO_2 modifié par des nanoparticules métalliques, pour lequel une interaction métal-semi-conducteur peut souvent être observée, souvent en lien avec l'activité photocatalytique. Par exemple l'amélioration de l'activité photocatalytique sous lumière UV de l'anatase ST01 par des nanoparticules d'or et d'argent a pu être corrélée à l'augmentation du déclin du signal TRMC par capture d'électrons. L'amélioration des propriétés photocatalytiques du P25 sous lumière visible a aussi pu être reliée à une probable injection d'électrons depuis les nanoparticules de bismuth excitées, déposées en surface du matériau. En revanche, aucun effet dû à une excitation plasmonique de nanoparticules d'or ou d'argent

n'a été observé par TRMC. L'étude de TiO_2 de synthèse a permis d'étudier en TRMC et en photocatalyse des échantillons de brookite. Elle a pu mettre en évidence l'effet du lavage des matériaux sur les propriétés optoélectroniques et photocatalytiques du matériau et montrent que les effets de surface sont primordiaux sur la dynamique des porteurs de charge. Enfin une autre étude a pu mettre en évidence l'efficacité photocatalytique du TiO_2 pour la réduction des nitrates en présence d'acide formique. Il a été montré par TRMC que les propriétés optoélectroniques du PC10 sont inhibées lors du processus photocatalytique, en lien avec sa faible efficacité. L'efficacité du P25 a pu être améliorée par photocatalyse en déposant des nanoparticules d'argent ou bimétalliques or-cuivre, en lien avec un effet de capture d'électrons observé en TRMC.

La dernière partie de ce travail est consacrée plus spécifiquement à l'étude des effets de surface sur la dynamique des porteurs de charge, soit en imprégnant le P25 de colorants organiques, soit en modifiant l'atmosphère lors des mesures de TRMC. Les colorants imprégnés semblent s'agglomérer voire s'altérer chimiquement en surface du TiO_2 . Cependant, l'injection d'électrons des colorants excités vers le TiO_2 a bien été observée, avec un assez faible rendement pour l'éosine b et le rose Bengale, et un fort rendement avec le N719. Le déclin des signaux TRMC est aussi affecté, que ce soit en excitant sous lumière UV ou visible. Il semble que les colorants en surface peuvent jouer plusieurs rôles : injecteur d'électron, capteur de trous, ou centres de recombinaisons. L'ensemble de ces trois effets semble permettre d'expliquer les déclins observés. L'atmosphère a aussi clairement une influence sur le déclin des signaux TRMC, ce qui atteste de l'importance des effets de surface, et plus généralement de l'environnement, sur la dynamique des porteurs de charge. La présence ou l'absence d'oxygène semble être particulièrement importante pour la dynamique des porteurs de charge, en s'adsorbant à la surface du matériau et en captant les électrons libres photo-générés. La compréhension des effets de surface est donc primordiale pour la dynamique des porteurs de charge comme pour la photocatalyse.

Au final, la TRMC s'avère être une méthode très utile et pertinente à mettre en œuvre pour étudier la dynamique des porteurs de charge dans les semi-conducteurs à des échelles de temps de l'ordre de la nanoseconde jusqu'à la dizaine de microsecondes, voire au-delà. Elle permet de comparer des échantillons de même nature et de comparer leurs propriétés optoélectroniques, *i.e.* la durée de vie des porteurs de charge photo-générés. Elle permet d'observer l'influence de nombreux paramètres, comme les paramètres d'excitation (énergie, longueur d'onde), la déposition de nanoparticules métalliques ou de colorant, ou simplement l'effet du lavage du matériau ou la modification de l'atmosphère de travail.

Il s'avère que les effets de surface ont des effets notables sur la dynamique des porteurs de charge et il est de première importance de comprendre ces phénomènes pour la photocatalyse. À ces fins, la poursuite des études peut consister à approfondir l'effet du lavage sur le TiO_2 en effectuant divers traitements, ou en travaillant sous différentes atmosphères, par exemple dans un milieu sans oxygène et saturé en éthanol ou méthanol, connus pour leurs propriétés de capteur de trou, ou encore en faisant varier le taux d'humidité dans l'atmosphère, qui peut aussi avoir une grande importance. Enfin, pour mieux comprendre la dynamique des porteurs de charge et la relier à la TRMC, il est important de bien connaître la structure du matériau, notamment son taux de pureté ou

de cristallinité. Des mesures de spectroscopie photo-acoustique sont en cours, elles permettent de quantifier la densité de pièges profonds et peu profonds au sein des matériaux. À partir de ces mesures une comparaison avec les résultats de TRMC pourrait permettre d'obtenir une corrélation claire entre le taux d'impureté et la durée de vie des porteurs de charge.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.-C. Bernier, *Actual. Chim.* 381 (2014) 5.
- [2] P. Flammarion, *Actual. Chim.* 381 (2014) III.
- [3] G. Busca, S. Berardinelli, C. Resini, L. Arrighi, *J. Hazard. Mater.* 160 (2008) 265.
- [4] M. Peng, L.M. Vane, S.X. Liu, *J. Hazard. Mater.* 98 (2003) 69.
- [5] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37.
- [6] C. Colbeau-Justin, *Rev. l'Electricité l'Electronique* (2003) 1.
- [7] C. Ngô, H. Ngô, *Physique Des Semi-Conducteurs*, 4e édition, 2012.
- [8] N.A. Deskins, M. Dupuis, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 346.
- [9] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C.C. Sorrell, *J. Phys. Chem. Solids* 64 (2003) 1069.
- [10] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P.E. Schmid, F. Lévy, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 2042.
- [11] in: *Photoelectr. Prop. Appl. Low-Mobility Semicond.*, Springer Berlin Heidelberg, 2000, pp. 41–64.
- [12] S.T. Martin, H. Herrmann, W. Choi, M.R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90 (1994) 3315.
- [13] L. Zhang, H.H. Mohamed, R. Dillert, D. Bahnemann, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 13 (2012) 263.
- [14] M. Lannoo, C. Delerue, G. Allan, *J. Lumin.* 70 (1996) 170.
- [15] C. Minero, D. Vione, *Appl. Catal. B Environ.* 67 (2006) 257.
- [16] D.A. Wheeler, J.Z. Zhang, *Adv. Mater.* 25 (2013) 2878.
- [17] K. Iwata, T. Takaya, H. Hamaguchi, A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi, H. Kuroda, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 20233.
- [18] H.H. Mohamed, D.W. Bahnemann, *Appl. Catal. B Environ.* 128 (2012) 91.
- [19] G. Rothenberger, J. Moser, M. Graetzel, N. Serpone, D.K. Sharma, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 8054.
- [20] Y. Tamaki, A. Furube, R. Katoh, M. Murai, K. Hara, H. Arakawa, M. Tachiya, *Comptes Rendus Chim.* 9 (2006) 268.
- [21] O. Carp, C.L. Huisman, a. Reller, *Prog. Solid State Chem.* 32 (2004) 33.
- [22] V. Augugliaro, G. Camera-Roda, V. Loddo, G. Palmisano, L. Palmisano, F. Parrino, M.A. Puma, *Appl. Catal. B Environ.* 111-112 (2012) 555.
- [23] B. Ohtani, B. Pal, S. Ikeda, *Catal. Surv. from Asia* 7 (2003) 165.
- [24] A. Galińska, J. Walendziewski, *Energy & Fuels* 19 (2005) 1143.
- [25] J. Zhao, X. Yang, *Build. Environ.* 38 (2003) 645.
- [26] I.P. Parkin, R.G. Palgrave, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 1689.
- [27] M.R. Hoffmann, M.R. Hoffmann, S.T. Martin, S.T. Martin, W. Choi, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69.
- [28] M. Litter, *Appl. Catal. B Environ.* 23 (1999) 89.
- [29] F. Zhang, R. Jin, J. Chen, C. Shao, W. Gao, L. Li, N. Guan, *J. Catal.* 232 (2005) 424.
- [30] C.A. Emilio, M.I. Litter, M. Kunst, M. Bouchard, C. Colbeau-Justin, *Langmuir* 22 (2006) 3606.
- [31] B. Ohtani, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 1788.
- [32] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, *Appl. Catal. B Environ.* 125 (2012) 331.
- [33] O. Tahiri Alaoui, A. Herissan, C. Le Quoc, M.E.M. Zekri, S. Sorgues, H. Remita, C. Colbeau-Justin, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 242 (2012) 34.
- [34] A. SLAOUI, *Tech. L'ingénieur Nouv. Technol. Énergies Renouvelables Stock. base docum* (2013).
- [35] C. Kittel, *Physique de L'état Solide - 8e Édition*, Dunod, 2007.
- [36] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* 353 (1991) 737.
- [37] M. Grätzel, *Nature* 414 (2001) 338.
- [38] M. Kunst, G. Beck, *J. Appl. Phys.* 60 (1986) 3558.
- [39] M.P. de Haas, J.M. Warman, *Chem. Phys.* 83 (1984) 490.
- [40] M. Edge, R. Janes, J. Robinson, N. Allen, F. Thompson, J. Warman, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 113 (1998) 171.
- [41] H.K. Dunn, L.M. Peter, S.J. Bingham, E. Maluta, A.B. Walker, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 22063.
- [42] T.J. Savenije, M.P. de Haas, J.M. Warman, *Zeitschrift Für Phys. Chemie* 212 (1999) 201.
- [43] J.M. Warman, M.P. de Haas, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 2094.
- [44] M. Kunst, G. Müller, R. Schmidt, H. Wetzel, *Appl. Phys. A* 46 (1988) 77.

- [45] M.C. Fravventura, D. Deligiannis, J.M. Schins, L.D. a Siebbeles, T.J. Savenije, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 8032.
- [46] D. Friedrich, M. Kunst, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 16657.
- [47] A. Förster, M.I. Lepsa, D. Freundt, J. Stock, S. Montanari, *Appl. Phys. A* 87 (2007) 545.
- [48] J.M. Meichtry, C. Colbeau-Justin, G. Custo, M.I. Litter, *Appl. Catal. B Environ.* 144 (2014) 189.
- [49] J.M. Meichtry, C. Colbeau-Justin, G. Custo, M.I. Litter, *Photocatalytic Process. Environ. Remediat. Honor Prof. Jincai Zhao Chinese Acad. Sci.* 224 (2014) 236.
- [50] T.J. Savenije, M. Nanu, J. Schoonman, A. Goossens, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 113718.
- [51] J. Piris, A.J. Ferguson, J.L. Blackburn, A.G. Norman, G. Rumbles, D.C. Selmarten, N. Kopidakis, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 7742.
- [52] J.M. Schins, E. Talgorn, *Rev. Sci. Instrum.* 82 (2011) 064703.
- [53] J.E. Kroeze, T.J. Savenije, J.M. Warman, *Comptes Rendus Chim.* 9 (2006) 667.
- [54] H. Margenau, *Phys. Rev.* 69 (1946) 508.
- [55] M.A. Biondi, S.C. Brown, *Phys. Rev.* 75 (1949) 1700.
- [56] J.M. Warman, M.P. de Haas, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 2094.
- [57] K.M. Schindler, M. Kunst, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 8222.
- [58] J.M. Warman, de H. Matthijs P., P. Pierre, K. Theodorus P.M., van der Z.-A. Etty A., M. Adri, C. Ronald, *Int. J. Radiat. Appl. Instrumentation. Part C. Radiat. Phys. Chem.* 37 (1991) 433.
- [59] J.M. Warman, M.P. De Haas, P. Pichat, N. Serpone, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 8858.
- [60] J.S. Salafsky, W.H. Lubberhuizen, E. van Faassen, R.E.I. Schropp, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 766.
- [61] J.S. Salafsky, W.H. Lubberhuizen, R.E.I. Schropp, *Chem. Phys. Lett.* 290 (1998) 297.
- [62] C. Colbeau-Justin, M. Kunst, D. Huguenin, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 2429.
- [63] M. Xu, Y. Gao, E.M. Moreno, M. Kunst, M. Muhler, Y. Wang, H. Idriss, C. Wöll, *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011) 138302.
- [64] Y.V. Kolen'ko, B.R. Churagulov, M. Kunst, L. Mazerolles, C. Colbeau-Justin, *Appl. Catal. B Environ.* 54 (2004) 51.
- [65] J.T. Carneiro, T.J. Savenije, J.A. Moulijn, G. Mul, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 2211.
- [66] D.O. Scanlon, C.W. Dunnill, J. Buckeridge, S.A. Shevlin, A.J. Logsdail, S.M. Woodley, C.R.A. Catlow, M.J. Powell, R.G. Palgrave, I.P. Parkin, G.W. Watson, T.W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, A.A. Sokol, *Nat. Mater.* 12 (2013) 798.
- [67] S. Boujday, F. Wünsch, P. Portes, J.-F. Bocquet, C. Colbeau-Justin, *Spec. Issue Dedic. to Prof. Dr. H. Tribut. Occas. His 60th Birthd.* 83 (2004) 421.
- [68] Y.V. Kolen'ko, A.V. Garshev, B.R. Churagulov, S. Boujday, P. Portes, C. Colbeau-Justin, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 172 (2005) 19.
- [69] J.T. Carneiro, T.J. Savenije, J.A. Moulijn, G. Mul, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 327.
- [70] Z. Wei, E. Kowalska, B. Ohtani, *Molecules* 19 (2014) 19573.
- [71] R. Katoh, A. Huijser, K. Hara, T.J. Savenije, L.D.A. Siebbeles, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 10741.
- [72] F. Dufour, S. Cassaignon, O. Durupthy, C. Colbeau-Justin, C. Chanéac, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2012) 2707.
- [73] R. Janes, M. Edge, J. Robinson, J. Rigby, N. Allen, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 127 (1999) 111.
- [74] M. Edge, C.M. Liauw, N.S. Allen, R. Herrero, *Polym. Degrad. Stab.* 95 (2010) 2022.
- [75] N.S. Allen, Y.S. Chow, F. Thompson, T.S. Jewitt, *Dye. Pigment.* 21 (1993) 135.
- [76] M. Kunst, F. Goubard, C. Colbeau-Justin, F. Wünsch, *Mater. Sci. Eng. C* 27 (2007) 1061.
- [77] D. Friedrich, M. Kunst, *Nano Energy* 1 (2012) 303.
- [78] J.E. Kroeze, T.J. Savenije, J.M. Warman, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 7608.
- [79] T.J. Savenije, A. Huijser, M.J.W. Vermeulen, R. Katoh, *Chem. Phys. Lett.* 461 (2008) 93.
- [80] S.T. Martin, H. Herrmann, M.R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90 (1994) 3323.
- [81] S.T. Martin, C.L. Morrison, M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13695.
- [82] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* 293 (2001) 269.
- [83] R. Katoh, A. Furube, K. Yamanaka, T. Morikawa, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 3261.
- [84] M. Kunst, T. Moehl, F. Wünsch, H. Tributsch, E-MRS 2005 Symp. G ZnO Relat. Mater. Part 2 2005 Eur. Mater. Res. Soc. Spring Meet. 39 (2006) 376.
- [85] P.M. Sirimanne, H. Tributsch, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 1789.
- [86] P.M. Sirimanne, H. Tributsch, *Sol. Energy* 81 (2007) 535.
- [87] E. Talgorn, R.D. Abellon, P.J. Kooyman, J. Piris, T.J. Savenije, A. Goossens, A.J. Houtepen, L.D. a Siebbeles, *ACS Nano* 4 (2010) 1723.
- [88] E. Kowalska, H. Remita, C. Colbeau-Justin, J. Hupka, J. Belloni, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 1124.
- [89] J.T. Carneiro, T.J. Savenije, G. Mul, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 2708.
- [90] J.T. Carneiro, T.J. Savenije, J.A. Moulijn, G. Mul, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 217 (2011) 326.
- [91] E. Grabowska, A. Zaleska, S. Sorgues, M. Kunst, A. Etcheberry, C. Colbeau-Justin, H. Remita, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 1955.

- [92] E. Kowalska, Z. Wei, B. Karabiyik, a. Herissan, M. Janczarek, M. Endo, a. Markowska-Szczupak, H. Remita, B. Ohtani, *Catal. Today* 252 (2015) 136.
- [93] N. a. Kouamé, O.T. Alaoui, A. Herissan, E. Larios, M. José-Yacaman, A. Etcheberry, C. Colbeau-Justin, H. Remita, *New J. Chem.* 39 (2015) 2316.
- [94] Z. Hai, N. El Kolli, D.B. Uribe, P. Beaunier, M. Jose-Yacaman, J. Vigneron, A. Etcheberry, S. Sorgues, C. Colbeau-Justin, J. Chen, H. Remita, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 10829.
- [95] R. Katoh, M. Kasuya, A. Furube, N. Fuke, N. Koide, L. Han, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93 (2009) 698.
- [96] R. Katoh, K. Yaguchi, A. Furube, *Chem. Phys. Lett.* 511 (2011) 336.
- [97] D. Friedrich, L. Valdecabres, M. Kunst, T. Moehl, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 3420.
- [98] J.E. Kroeze, T.J. Savenije, J.M. Warman, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 148 (2002) 49.
- [99] J.E. Kroeze, T.J. Savenije, J.M. Warman, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1760.
- [100] J.E. Kroeze, T.J. Savenije, L.P. Candeias, J.M. Warman, L.D. a Siebbeles, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 85 (2005) 189.
- [101] A. Huijser, T.J. Savenije, J.E. Kroeze, L.D.A. Siebbeles, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 20166.
- [102] A. Huijser, T.J. Savenije, L.D. a Siebbeles, *Thin Solid Films* 511-512 (2006) 208.
- [103] A. Huijser, T.J. Savenije, S.C.J. Meskers, M.J.W. Vermeulen, L.D.A. Siebbeles, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 12496.
- [104] A. Huijser, B.M.J.M. Suijkerbuijk, R.J.M.K. Gebbink, T.J. Savenije, L.D.A. Siebbeles, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 2485.
- [105] A. Huijser, P.L. Marek, T.J. Savenije, L.D.A. Siebbeles, T. Scherer, R. Hauschild, J. Szmytkowski, H. Kalt, H. Hahn, T.S. Balaban, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 11726.
- [106] G. Mele, R. Del Sole, G. Vasapollo, G. Marci, E. Garcia-López, L. Palmisano, J.M. Coronado, M.D. Hernández-Alonso, C. Malitesta, M.R. Guascito, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 12347.
- [107] G. Mele, R. Del Sole, G. Vasapollo, E. García-López, L. Palmisano, M. Schiavello, *J. Catal.* 217 (2003) 334.
- [108] T.J. Savenije, M.J.. Vermeulen, M.P. de Haas, J.M. Warman, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 61 (2000) 9.
- [109] J.E. Kroeze, T.J. Savenije, M.J.W. Vermeulen, J.M. Warman, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 7696.
- [110] J.E. Kroeze, T.J. Savenije, *Thin Solid Films* 451-452 (2004) 54.
- [111] A. Marchioro, J. Teuscher, D. Friedrich, M. Kunst, R. van de Krol, T. Moehl, M. Gratzel, J.-E. Moser, *Nat Phot.* 8 (2014) 250.
- [112] C.S. Ponseca, T.J. Savenije, M. Abdellah, K. Zheng, A. Yartsev, T. Pascher, T. Harlang, P. Chabera, T. Pullerits, A. Stepanov, J.-P. Wolf, V. Sundström, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 5189.
- [113] R. Katoh, *Ambio* 41 (2012) 143.
- [114] E. Kowalska, O.O.P. Mahaney, R. Abe, B. Ohtani, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 2344.
- [115] X. Zhang, Y.L. Chen, R.-S. Liu, D.P. Tsai, *Rep. Prog. Phys.* 76 (2013) 046401.
- [116] A. Furube, L. Du, K. Hara, R. Katoh, M. Tachiya, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 14852.
- [117] N. Murakami, O.O. Prieto Mahaney, T. Torimoto, B. Ohtani, *Chem. Phys. Lett.* 426 (2006) 204.
- [118] Z. Zhang, J.T. Yates, *Chem. Rev.* 112 (2012) 5520.
- [119] K.M. Miranda, M.G. Espey, D.A. Wink, *Nitric Oxide* 5 (2001) 62.
- [120] C. Guillard, E. Puzeat, H. Lachheb, A. Houas, J.-M. Herrmann, *Int. J. Photoenergy* 7 (2005) 1.
- [121] T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, S. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 12218.
- [122] M. Grätzel, *Comptes Rendus Chim.* 9 (2006) 578.
- [123] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 4 (2003) 145.

Titre : Étude par *Time Resolved Microwave Conductivity* de photocatalyseurs pour la depollution de l'eau.

Mots clés : Photocatalyse, Dynamique des porteurs de charge, Conductivité micro-ondes.

Résumé : La photocatalyse se base sur l'excitation d'un semi-conducteur d'énergie supérieure ou égale à son gap, générant des paires électrons-trous. Celles-ci sont très réactives et susceptibles de réagir à l'interface pour réaliser par exemple l'oxydation totale d'un composé organique. Cette méthode peut être appliquée sur des eaux usées pour éliminer totalement les polluants organiques qui y sont présents. Dans la perspective d'une utilisation du Soleil comme source de lumière, cette méthode peut s'avérer très économique et écologique pour le traitement de l'eau.

La *Time Resolved Microwave Conductivity* (TRMC) est une méthode basée sur la mesure de la puissance d'ondes micro-ondes réfléchies sur un semi-conducteur excité, donnant des informations directes sur le devenir des paires électrons-trous photo-générées.

Cette méthode peut apporter des renseignements clés sur les mécanismes fondamentaux de la photocatalyse.

Ce travail consiste en une étude par TRMC de photocatalyseurs à base de dioxyde de titane TiO_2 utilisés pour la dépollution de l'eau. La TRMC a notamment permis de relier l'amélioration de l'efficacité photocatalytique de TiO_2 modifiés par des nanoparticules métalliques à la dynamique des porteurs de charge. L'étude de l'influence de paramètres tels que l'intensité et la longueur d'onde d'excitation, l'imprégnation du TiO_2 par des colorants ou encore l'atmosphère de travail ont permis de mieux comprendre les processus fondamentaux associés à la photocatalyse.

Title : The study by Time Resolved Microwave Conductivity of photocatalysts for water depollution.

Keywords : Photocatalysis, Charge-carrier dynamics, Microwave conductivity.

Abstract : Photocatalysis is based on the generation of electron-hole pairs by excitation of a semiconductor by photons with an energy greater than or equal to the bandgap energy. These electron-hole pairs are sufficiently reactive to realize the total oxidation of an organic compound at the interface. This method can be applied for the wastewater treatment by removing organic pollutants from the water. This method can become a promising way to purify water with a view to use the Sun as a light source.

The Time Resolved Microwave Conductivity Method (TRMC) is based on the measurement of reflected microwaves power on an excited semiconductor giving direct information on the photo-generated electron-hole lifetimes.

This method can also inform us about the mechanisms of the photocatalysis. This work consists in a TRMC study of TiO_2 -based photocatalysts used for water depollution. TRMC has allowed to link the improvement of photocatalytic activity with the charge-carrier dynamics after modification of the TiO_2 with metallic nanoparticles. The study of the influence of parameters such as excitation intensity and wavelength, dye impregnation of TiO_2 or the working atmosphere allowed a best understanding of the fundamental processes bound to photocatalysis.